المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج



تخصص مختبرات كيميائية

طرق التحليل الطيفي

٢٥٠ كيم

طبعة ١٤٢٩ هـ

مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد:

تسعى المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التنموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته ، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " **طرق التحليل الطيفي** " لمتدربي تخصص "**مختبرات كيميائية** " في الكليات التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالاستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه؛ إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق التحليل الطيفي

مدخل إلى طرق التحليل الطيفي

الجدارة:

معرفة المبادئ الأساسية مثل الأشعة الإلكترومغناطيسية وخصائصها التي تعتمد عليها طرق التحليل الطيفي:

الاهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. معرفة الأشعة الالكترومغناطيسية.
٢. وصف هذه الأشعة بكونها نوع من أنواع الطاقة.
٣. التمييز بين خصائص الأشعة الالكترومغناطيسية.
٤. وصف طبيعة طيف الذره والجزيء.
٥. تحديد الطرق المختلفة المعتمدة على امتصاص الأشعة بواسطة الذرات أوالجزيئات.

مستوى الاداء المطلوب:

أن يصل المتدرب الى اتقان هذه الجدارة بنسبة 95%.

الوقت المتوقع:

٣ ساعات.

الوسائل المساعدة:

١. سبورة.
٢. أقلام متعددة الألوان.
٣. عارض ضوئي.
٤. عارض بيانات.

متطلبات الجدارة:

اجتياز جميع الحقائب السابقة.

مدخل الى طرق التحليل الطيفي

تهدف هذه الوحدة إلى تقديم المبادئ الأساسية التي تعتمد عليها طرق التحليل الطيفي كما سيشمل على عرض مختصر لأهم أنواع هذه الطرق وأبرز المصطلحات والوحدات المستخدمة.

وأما تناول طرق التحليل الطيفي بالتفصيل كل على حده فسيتم عرض ذلك في الوحدات اللاحقة.

الطيف:

طرق التحليل الكيميائية متنوعة وكثيرة وتحتاج للعديد من الكتب لتغطيتها، وفي هذه الحقيبة التدريبية سنتناول فقط طرق التحليل الطيفية فما المقصود بكلمة الطيفية؟ يُطلق وصف ألوان الطيف عادة على القوس الجميل الذي يظهر في السماء في فصل الشتاء عند هطول الأمطار وألوان الطيف تظهر نتيجة انكسار أشعة الشمس جراء مرورها بزخات المطر، وهذا الوصف لهذه الظاهرة سواءً بكلمة ألوان الطيف أو قوس الطيف يعد تعبيراً صحيحاً، والطيف إذاً هو عبارة عن الضوء أو الأشعة بعد تحللها إلى مكوناتها من الأطوال الموجية المختلفة، ولو عدنا إلى طرق التحليل فإن ما ستتناوله هذه الوحدة هو طرق التحليل الطيفية أي طرق التحليل المعتمدة على الأشعة بأنواعها المختلفة.

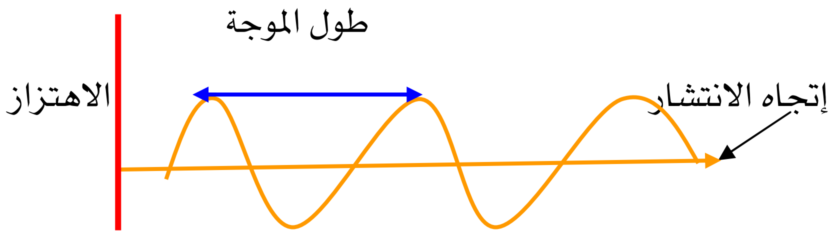
الأشعة الإلكترومغناطيسية:

الأشعة هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل عبر الفضاء ووصفها بكونها نوع من أنواع الطاقة لما تحمله من طاقة تؤثر في الاجسام التي تتفاعل معها، فمثلاً الأشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي إلى سرطان الجلد، والاشعة تحت الحمراء يستفاد منها في أجهزة التحكم عن بعد وأشعة الشمس يستفاد منها في العديد من التطبيقات المعتمدة على الطاقة الشمسية.

خصائص الأشعة الالكترومغناطيسية يمكن وصفها بالنظر اليها على اعتبار أنها موجات، والموجات لها العديد من الخصائص مثل الطول الموجي و التردد و السرعة، هذه الموجات تمتاز بكونها لاتحتاج لوسط لكي تنتقل من خلاله حيث يمكن للأشعة أن تنتقل عبر الفراغ بخلاف الصوت مثلاً، والذي يوصف بأنه عبارة عن موجات و يحتاج إلى وسط لانتقاله، ومن المهم الإشارة هنا إلى أن وصف الأشعة بالموجات قد لا يفسر ظواهر مهمة مثل الامتصاص والانبعاث، ولذا فتوصف الأشعة في مثل هذه الظواهر بكونها تحمل خصائص الجسيمات، فالاشعة هنا عبارة عن حزم من الطاقة المنفصلة يطلق عليها الفوتونات ولكل فوتون طاقة تتناسب طردياً مع تردد الاشعة.

خصائص الاشعة:

يمكن وصف الأشعة باستخدام الطول الموجي wavelength وهوعباره عن مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين كما يتضح من الشكل رقم(١).



شكل رقم (١) يبين الحركه الموجيه للاشعة الالكترومغناطيسية

كما يمكن وصف الأشعة بالتردد frequency وهو عدد الدورات التي تمر في نقطة معينة خلال وقت محدد ، والعدد الموجي wavenumber هو مقلوب الطول الموجي بوحدات السنتميتر ولذا فإن وحدة العدد الموجي هي cm^{-1}.

العلاقة بين الطول الموجي والتردد هي:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

حيث:

λ: الطول الموجي (cm)

ν: التردد (s^{-1})

c: سرعة الضوء ($3x10^{10}$ cm/s)

العدد الموجي ($\bar{\nu}$) يأخذ الوحده (cm^{-1}) ويعطى بالمعادلة:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

تتنوع الوحدات المستخدمة للأطوال الموجية لمناطق الطيف المختلفة من وحدة الأنجستروم ($\overset{0}{A} = 10^{-10}$ m) لمنطقة الأشعة السينية x-ray إلى وحدة الأمتار لمنطقة الراديو.

$$1.0\ \overset{0}{A} = 10^{-10}\ m = 10^{-8}\ cm = 10^{-4}\ \mu m = 10^{-1}\ nm$$

وبالنظر إلى أن الأشعة عبارة عن حزم من الطاقة (فوتونات) أي تحمل الخاصية الجسيمية فيمكن حساب طاقة الفوتونات والتي تعتمد على تردد الأشعة وفقاً لما يلي:

$$E = h\nu$$

حيث h هو ثابت بلانك وله القيمة ($6.63\text{x}10^{-34}$ J-s) وبالتعويض عن التردد بالطول الموجي والعدد الموجي فإننا نحصل على:

$$E = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

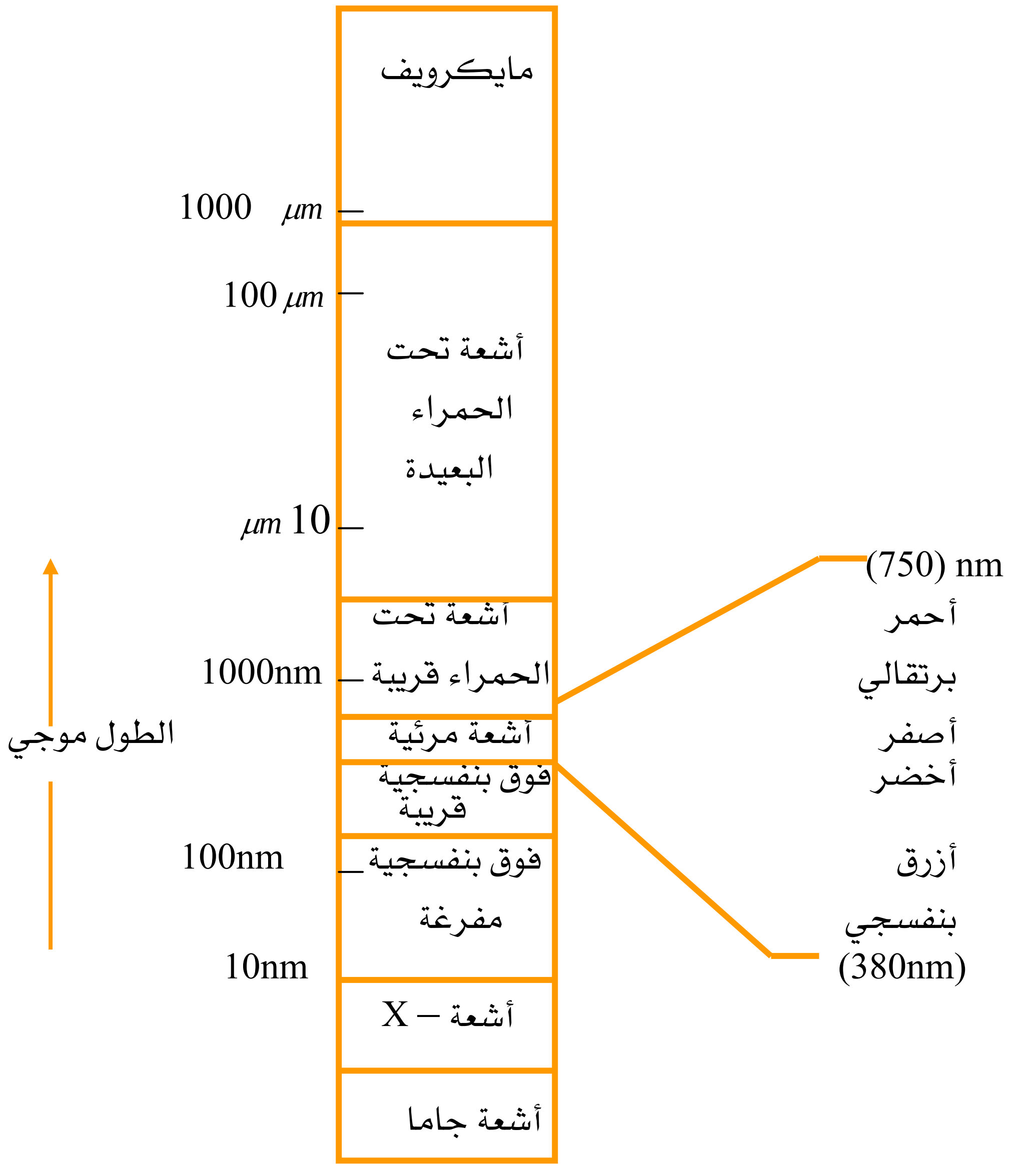
الطيف الالكترومغناطيسي:

يتألف طيف الأشعة الالكترومغناطيسية من أشعة ذات أطوال موجية وطاقة مختلفة فمثلاً فوتون أشعة فوق بنفسجية طول موجته ($\lambda = 10^{-7}$ m) يبلغ تقريبا 10, 000 مرة أعلى طاقةً من فوتون أشعة تحت الحمراء طول موجته ($\lambda = 10^{-3}$). ويمكن تقسيم طيف الأشعة إلى مناطق مختلفة بناءً على طول الموجة كما يوضح ذلك الشكل رقم (٢). المناطق الرئيسية من الطيف التي سنتطرق لها في هذه الحقيبة التدريبية هي المنطقة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء.

المنطقة فوق البنفسجية ultraviolet regin تمتد تقريباً من (380nm- 10) وتنقسم إلى منطقتين، فوق بنفسجية بعيدة (10-200nm) ومنطقة قريبة (380nm - 200) المنطقة البعيده تستخدم فى التحليل عندما يكون الجهاز مفرغاً من الهواء وذلك لكون الهواء يمتص فى هذه المنطقه، لذا فإن تطبيقاتها التحليلية محدودة نظراً لارتفاع تكلفة تفريغ الأجهزه من الهواء وتسمى هذه المنطقه أيضاً بالمنطقة المفرغة. بينما المنطقة الشائعة الإستخدام هى المنطقة فوق البنفسجية القريبة.

المنطقة المرئية هى المنطقة التي تشمل الأشعه ذات الأ طوال الموجيه المحصوره بين (380-780nm).
وسميت بالمرئيه لكون الأشعه تُرى بالعين المجرده وذلك لأن هذه الأشعه ملونه.

المنطقة تحت الحمراء تمتد من ($0.78\ \mu m$ $300\ \mu m$)، والجزء الأكثر استخداماً هو المجال من $2.5\text{-}15\ \mu m$ ويطلق عليه الأشعة تحت الحمراء المتوسطة.



شكل رقم (٢) يوضح طيف الأشعة الالكترومغناطيسية

تفاعل المادة مع الاشعة:

عندما تسقط الأشعة على محلول وتنفذ من الجهة الأخرى فإن شدة الأشعة الساقطة أقوى من النافذة والفرق بينهما هو الأشعة الممتصة، المحاليل الملونة مثل محلول برمنجنات البوتاسيوم البنفسجي يُنظر إليها على أنها أنفذت من الضوء المرئي جميع الأشعة عدا تلك التي امتصتها، فمحلول برمنجنات البوتاسيوم أنفذ الأشعة المرئية عدا اللون الأخضر ولذا فإن لون المحلول بنفسجي أي امتص اللون الاخضر، بالفعل فإن أعلى قيمة امتصاص لمحلول برمنجنات البوتاسيوم هي عند الطول الموجي 525nm والذي يقع ضمن الأشعة الخضراء من اللون المرئي.

والذرة أو الجزيء باعتبار أنها أبسط مكون للمادة فإن لها مجموعة محددة من مستويات الطاقة، الاقل منها يسمى بمستوى الطاقة السفلى(مستوى طاقة الاستقرار) the ground state وعند درجة حرارة الغرفة فالغالب في الذرة أو الجزيء أن تكون بمستوى طاقة الاستقرار وعندما يسقط الفوتون (أو الاشعة) علىالذرة أو الجزيء فإنها تمتص هذه الأشعة عندما تكون طاقة الفوتون الساقط تساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين مستوى طاقة الاستقرار وأحد مستويات الطاقة الأعلى. طاقة الفوتون الممتصة تتسبب في نقل الإلكترون الموجود في مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة أعلى ويسمى بمستوى الاثارة وتوصف الذرة أوالجزيء بأنه في حالة الاثارة.

$$M + h\nu \rightarrow M^*$$

وبعد فتره وجيزة تصل إلى $10^{-6} - 10^{-9}$ s فإن الذرة أو الجزيء المثار يعود لحالة الاستقرار مرة أخرى بعودة الإلكترون لمداره السفلي (مستوى طاقة الإستقرار)، ويفقُد الجزيئ أو الذرة الطاقة التي اكتسبتها إما بإطلاق أشعة مساوية لتلك التي امتصتها وتسمى في هذه الحالة بالتألق (fluorescence) أو تفقد الطاقة على شكل اصطدام بالذرات أو الجزيئات المجاورة مما ينتج عنه ارتفاع طفيف في درجة الحرارة.

$$M^* \rightarrow M + h\nu$$

ومما سبق فإن عملية الامتصاص هي العملية التي تُسَلط فيها الأشعة على المادة ويتم دراسة ما تم امتصاصه منها فقط، وعندما يتم قياس امتصاص الأشعة مقابل الطول الموجي لمحلول معين فإننا نحصل على طيف الامتصاص absorption spectrum ، كما هو موضح في الأمثلة التالية:

الطيف الذري:

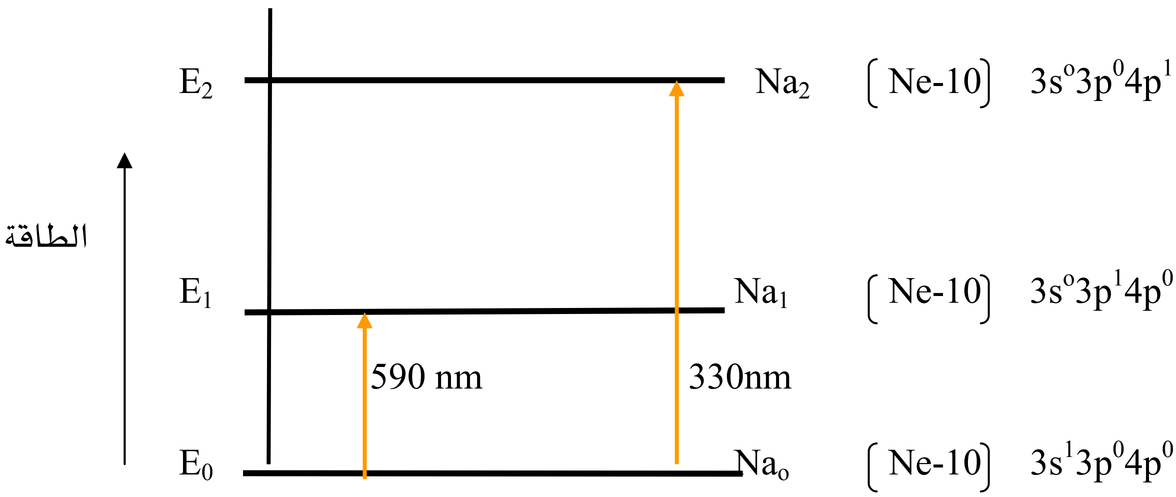
عندما تسقط الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية على الذرة فإن الذرة ستمتص أطوال موجية محدده فقط من الأشعة، لذا نحصل على طيف امتصاص (امتصاص مقابل طول موجي) فيه خطوط امتصاص قليلة.



شكل رقم (٣) يوضح طيف الصوديوم

فمثلاً الشكل رقم (٣) يمثل طيف امتصاص الصوديوم في "الحالة الغازية (ذرات)"، حيث أن المحور الصادي يمثل الامتصاص بينما المحور السيني يمثل الطول الموجي.

ولمناقشة طيف امتصاص الصوديوم يحسن أن نشير إلى مخطط مستوى الطاقة لذرة الصوديوم كما في الشكل رقم (٤) والذي يوضح طول الأشعة المطلوبة لاثارة أو انتقال الإلكترون من مستوى الطاقة السفلي إلى مستويات الطاقة العليا.



شكل رقم (٤) يوضح مخطط مستوى الطاقة لذرة الصوديوم

وعليه فيمكن أن نسجل الملاحظات التالية:

١. خطوط الامتصاص تقع عند 590 nm و 330nm .

٢. الانتقال من مدار 3s إلى 4p يحتاج إلى طاقة عالية مقارنة بـ 3p، لذا فإن الشعاع لابد أن تكون طاقته عالية مقارنة بالانتقال الآخر (330 nm أعلى في الطاقة من 590nm).

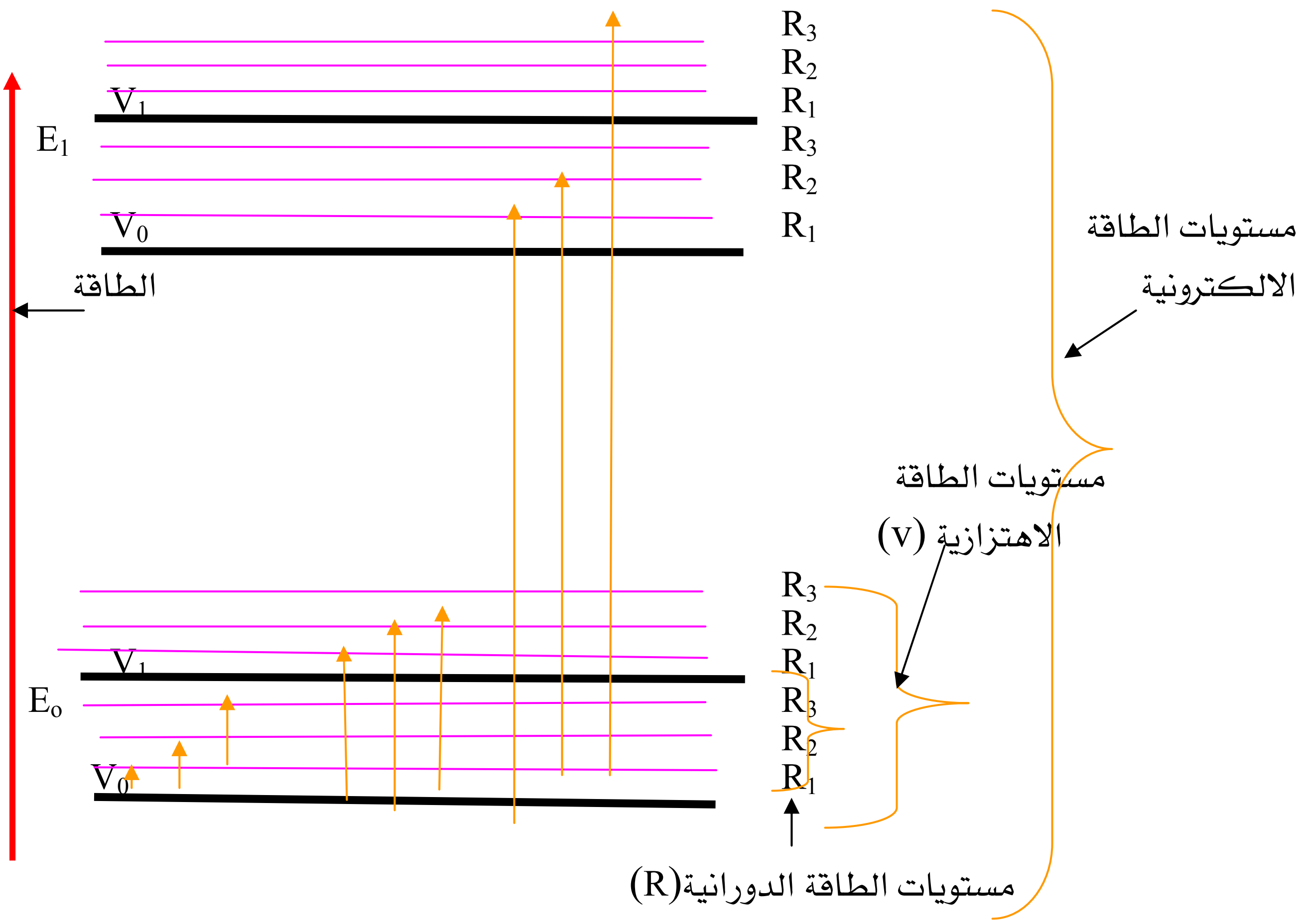
٣. قيمة الامتصاص (على المحور الصادي) أعلى للشعاع 540nm وهذا يعني أن احتمالية الانتقال أسهل ولذا فكمية الانتقال في ذرات الصوديوم للمدار 3p أكبر منها للمدار الآخر.

٤. طيف الامتصاص يحوي على خطوط محددة وذلك لكون احتمالات الانتقال في الذرة محددة.

الطيف الجزيئي:

سبقت الإشارة إلى أن الذرة تحوي مستويات طاقة الكترونية(إنتقال إلكتروني) فقط. ولأن الجزيء عبارة عن مجموعة من الذرات مرتبطة فيما بينها بروابط كيميائية فإن الجزيء يحوي بالإضافة إلى مستويات الطاقة الإلكترونية مستويات طاقة اهتزازية ودورانية، ومستويات الطاقة الاهتزازية في

الجزيء ظهرت نتيجة ارتباط الذرات في الجزيء بروابط كيميائية وامتصاص الأشعة يؤدي إلى اهتزاز هذه الذرات بالنسبة لبعضها البعض، أما المستويات الدورانية فتظهر نتيجة دوران الجزيء حول محوره.

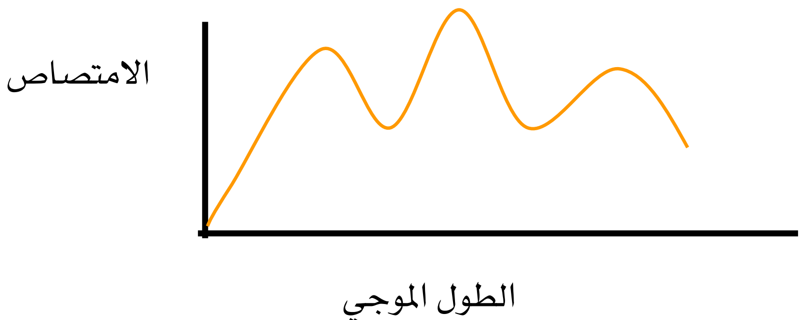


شكل رقم (٥) يوضح مستويات الطاقة في الجزيء

الشكل رقم (٥) يوضح مخطط مستوى الطاقة للجزيء حيث لكل مستوى طاقة الكتروني (E) عدة مستويات طاقة إهتزازية (V) ولكل مستوى إهتزازي عدة مستويات طاقة دورانية (R) ومن الشكل يتضح أن الانتقالات الإلكترونية أكبر في الطاقة منها للاهتزازية والتي تكون أكبر بدورها من مستويات الطاقة الدورانية،

وعند سقوط فوتون على الجزيء فإن الجزيء يمتص الفوتون عندما تتساوى طاقة الفوتون تماماً طاقة الانتقال في الجزيء. ولذا فإن الانتقالات الدورانية تحدث للفوتونات التي تحمل طاقة منخفضة تماماً كما في منطقة المايكروويف أو تحت الحمراء البعيدة. أما الانتقالات الاهتزازية فتحدث عند امتصاص فوتونات تحمل طاقة في المنطقة تحت الحمراء القريبة أما الانتقالات الإلكترونية فتحدث للفوتونات أو الأشعة فى المنطقة المرئية أو فوق البنفسجية.

وبالنظر للطيف (الامتصاص مقابل الطول الموجي) نجد أنه في منطقة الميكرويوف أو تحت الحمراء البعيدة تظهر خطوط امتصاص ضيقة تُعزى للانتقالات الدورانية والتي تحدث تحت تأثير هذا النوع من الأشعة فقط في مستويات الطاقة المستقرة، وعندما تزداد طاقة الأشعة الساقطة (يقل طول موجتها) فإن الانتقالات الاهتزازية تبدأ بالظهور بالاضافة إلى الانتقالات الدورانية، وهنا فإن الطيف عبارة عن مناقير (وليس خطوط) امتصاص تعزى للانتقالات الاهتزازية وتحدث في منطقة تحت الحمراء المتوسطة و البعيدة. وعندما تزداد طاقة الأشعة الساقطة (اشعة المنطقة المرئية وفوق البنفسجية) فإن الانتقالات الإلكترونية تظهر بالاضافة إلى الاهتزازية والدورانية ، ونتيجة لهذا العدد الكبير من الانتقالات المحتملة (الالكترونية والاهتزازية والدورانية) فإن الطيف عبارة عن حزم عريضة جداً كما هو موضح بالشكل رقم (٦).



شكل رقم (٦) يوضح طيف الجزيء

امتحان ذاتي (١)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

١. عرف الطيف؟

٢. عرف الأشعة الالكترومغناطيسية؟

٣. كيف يمكن وصف خصائص الأشعة الالكترومغناطيسية؟

٤. كيف يمكن وصف الأشعه في حالة دراسة ظواهر مثل الامتصاص؟

٥. متى تمتص الذرة أوالجزيء الاشعة؟

٦. متى توصف الذرة أو الجزيء بأنه في حالة إثارة؟

٧. طيف جزيء المادة نتيجة امتصاصها للاشعة المرئية او فوق البنفسجية عبارة عن حزم عريضة علل!

امتحان ذاتي (٢)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

ضع علامة (√) للعبارة الصحيحة وعلامة (X) للعبارة الغير صحيحة.

١. الاشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي الى سرطان الجلد ( ).

٢. موجات الأشعة الإلكترومغناطيسية تحتاج إلى وسط للانتقال من خلاله ( ).

٣. الطول الموجي يمكن تعريفه بأنه عبارة عن مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين ( ).

٤. طاقة الأشعة تحت الحمراء أعلى من طاقة الأشعة فوق البنفسجية ( ).

٥. شدة الأشعة النافذة من محلول ما أقوى من شدة الأشعة الساقطة ( ).

٦. طيف الجزيء أكثر تعقيداً من طيف الذرة ( ).

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. الطيف عبارة عن الضوء أو الإشعاع بعد تحللها إلى مكوناتها من الأطوال الموجية.

٢. هي نوع من أنواع الطاقة التي تنتقل عبر الفضاء بسرعات مختلفة.

٣. يمكن وصفها باعتبار أنها موجات إلا أن وصف الأشعة بالموجات قد لا يفسر ظواهر مثل الامتصاص لذا توصف في هذه الحالة بكونها تحمل خصائص الجسيمات.

٤. يمكن وصفها باعتبار كونها تحمل خصائص الجسيمات أي أنها حزم من الطاقة المنفصلة يطلق عليها الفوتونات ولكل فوتون طاقة تتناسب طرديا مع تردد الاشعة.

٥. تمتص الذرة او الجزيء عندما تكون طاقة الفوتون الساقط تساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين مستوى طاقة الاستقرار وأحد مستويات الطاقة الأعلي.

٦. عندما تتسبب الطاقة الممتصة في نقل الإلكترون الموجود في مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة أعلى.

٧. لان طاقة هذه الأشعة عالية فتؤدي إلى انتقال إلكتروني من مستوى طاقة الاستقرار إلى مستوى طاقة الإثارة بالاضافة إلى حالة الاهتزاز والدوران.

إجابة الإ متحان الذاتي رقم (٢)

١. الاشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي الى سرطان الجلد (√).

٢. موجات الأشعة الإلكترومغناطيسية تحتاج إلى وسط للانتقال من خلاله (X).

٣. الطول الموجي يمكن تعريفه بأنه عبارة عن مسافة دورة واحدة أو المسافة بين قمتين أو قاعين متتاليين (√).

٤. طاقة الأشعة تحت الحمراء أعلى من طاقة الأشعة فوق البنفسجية (X).

٥. شدة الأشعة النافذة من محلول ما أقوى من شدة الأشعة الساقطة (X).

٦. طيف الجزيء أكثر تعقيداً من طيف الذرة (√).

طرق التحليل الطيفي

التحليل الطيفي الجزيئي

الجدارة:

معرفة الأسس النظرية ومكونات وتطبيقات طرق التحليل الطيفي الجزيئي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والتألق الجزيئي والاشعة تحت الحمراء.

الاهداف:

عندما تكتمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

٥. معرفة المبادئ الأساسية لأجهزة التحليل الطيفي الجزيئي.
٦. معرفة أجزاء ووظيفة كل مُكوِن من أجهزة التحليل الطيفي الجزيئي.
٧. تحديد إمكانية كل طريقة فى تحليل العينات المختلفه.
٨. الاستفادة من الإمكانيات الكبيرة لهذه الأجهزة لتحليل العينات السائلة والصلبة داخل المختبر.

مستوى الاداء المطلوب:

أن يصل المتدرب الى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥ ٪.

الوقت المتوقع:

١٧ساعة.

الوسائل المساعدة:

١. سبوره.
٢. اقلام متعددة الالوان.
٣. عارض ضوئى.
٤. عارض بيانات.

متطلبات الجدارة:

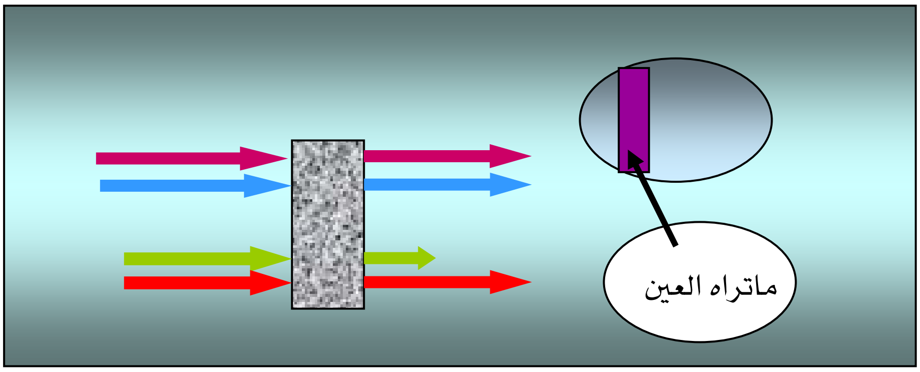
اجتياز الوحدة الاولى.

الفصل الأول : طرق التحليل الطيفي في ا لمجال المرئي وفوق البنفسجي

كانت تعرف هذه الطرق بالطرق اللونية ، حيث أُستخدمت العين لتقدير تركيز المجهول وذلك بمقارنة لون المجهول مع ألوان محاليل قياسية من نفس المادة. حالياً تستخدم أجهزة تسمى الأجهزة الطيفية spectrophotometers للتحليل بدلاً من استخدام العين. تعتمد هذه الطرق على امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة في المحلول ، ويتناسب هذا الامتصاص طردياً مع التركيز حسب قانون بير۔ لامبرت $A=\varepsilon bc$.

تُحلل المواد الملونة أو التي يمكن تلوينها بإضافة كواشف طيفية بناءً على امتصاصها للأشعة المرئية visible بينما المواد العضوية وبعضاً من المركبات غير العضوية والتي تحتوي على مجموعات مثل NO_3^- ، NO_2^- ، SO_4^{2-} ، $ClO^-{}_4$..إلخ يتم تحليلها في الغالب بناءً على امتصاصها للاشعة فوق البنفسجية ultra-violet.

يتكون الضوء المرئي من ألوان متعددة وكل لون له مداً معيناً من طول الموجة ومن المعروف أن عين الإنسان يرى اللون المتمم complementary colour للون الممتص كما في الشكل رقم (٧) والجدول رقم (١) ، فإذا بدت المادة بيضاء فهذا يعني أن المادة عكست أو نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي (380-800nm) وإذا كانت بنفسجية مثلاً فإنها تكون قد امتصت اللون الأخضر المصفر (الأبيض ۔ أخضر مصفر =بنفسجي)

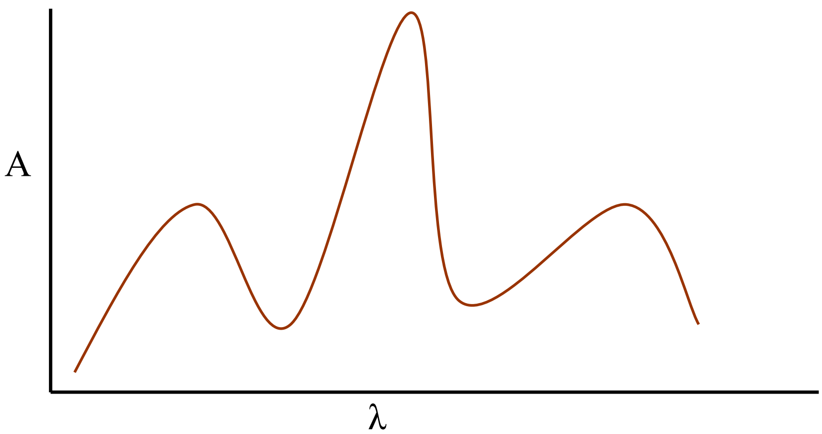


شكل رقم (٧) يوضح النفادية واللون

جدول رقم (١) يوضح الامتصاص والألوان المتتامة

الالوان المتتامة	اللون الممتص	الطول الموجي (nm)
أخضر مزرق	أحمر	٧٨٠- ٦٥٠
أزرق مخضر	برتقالي	٦٥٠- ٥٩٥
أرجواني	أصفر مخضر	٥٩٥- ٥٦٠
أحمر ارجواني	أخضر	٥٦٠- ٥٠٠
أحمر	أخضر مزرق	٥٠٠- ٤٩٠
برتقالي	أزرق مخضر	٤٩٠- ٤٨٠
أصفر	أزرق	٤٨٠- ٤٣٥
أخضر مصفر	بنفسجي	٤٣٥- ٣٨٠

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة الأنظمة الكيميائية إلى انتقال واحد أو أكثر من الإلكترونات الموجودة في مدارات ذات طاقة منخفضة (مستوى الاستقرار) إلى مستويات ذات طاقة عليا (مستوى التهيج) بالإضافةإلى ذلك توجد أيضاً مستويات ذات طاقة اهتزازية ومستويات ذات طاقة دورانية، لذا نجد أن الطيف الناتج أكثر تعقيداً منها في حالة الذرة كما فى الشكل رقم (٨).



شكل رقم (٨) يوضح طيف الجزيء

العلاقة بين إمتصاص الأشعة والتركيب الجزيئي:

يجب الإشارة إلى أن طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن مدى امكانية امتصاص الجزيء فى المجال المرئي وفوق البنفسجي، وتنقسم إلكترونات الجزيء إلى أربعة أقسام:

١. الكترونات الأغلفة الداخلية وهذه طاقة إثارتها عالية جداً لذلك فهي لا تؤدي إلى امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

٢. إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة σ electrons وهذه طاقة اثارتها أيضاً عالية فالجزيئات التي تحتوي على هذا النوع فقط مثل الهيدروكربونات المشبعة لا تمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمجال المرئي لكنها تمتص في المنطقة المفرغة من المجال فوق البنفسجي ما بين ١٠ – ٢٠٠ نانوميتر.

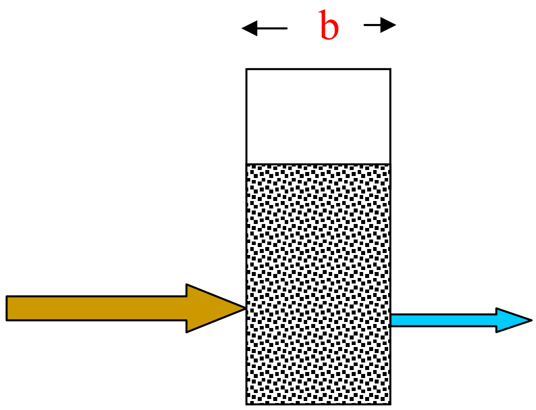
٣. الإلكترونات الحرة n، والتي توجد في الجزيئات التي تحتوى على ذرات العناصر N و O و S والهالوجينات. وهذه أسهل اثارة من إلكترونات الروابط الاحادية المشبعة لذلك فهي تمتص في المجال المرئي وفوق البنفسجي.

٤. الالكترونات الموجودة في مدارا تπ ، أي إلكترونات الروابط المضاعفة double bonds تعتبر الاسهل في الإثارة مقارنة بالأنواع الثلاث الأولى وعليه نجد أن المركبات التي تحتوي على هذا النوع من الالكترونات تكون هي المسؤولة عن أغلب عمليات الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي. وتسمى المجاميع المسؤولة عن الامتصاص في الجزيء، أي المجاميع التي تحتوي على π و n بحاملات الألوان chromophores. أما المجاميع المسماة بمزيدات الألوان auxochromes مثل $-CH_3$، $-NH_2$، أو $-NO_2$، لا تمتص الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي إذا كانت بمفردها ولكنها إذا كانت جزء من حاملات الألوان فإنها تؤثر على طيف الجزيء بإزاحة λ_{max} أو تؤثر على الامتصاص بزيادته أو نقصانه. فمثلاً مجموعة CH_3– غير القطبي لها تأثير بسيط جداً على طيف المادة. بينما مجموعة NO_2– أو NH_2– القطبية تؤثر بوضوح على طيف الجزيء الاساسي.

العلاقة بين الامتصاص والنفاذية والتركيز "قانون بير – لامبرت":

قانون لامبرت:

ينص على أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذو تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية المحتوية على العينة كما فى الشكل رقم(٩).



شكل رقم (٩)يوضح قانون لامبرت

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kb} \quad ....(1)$$

علماً بأن:

I_o= شدة الشعاع الساقط.

I = شدة الشعاع النافذ.

c = التركيز

k = ثابت الامتصاص

T = النفاذية.

b = عرض الخلية

بأخذ اللوغاريثم للقانون رقم (١) نجد:

$$\log T = \log \frac{I}{I_0} = -kb \quad ....(٢)$$

قانون بير:

عند مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فإن الامتصاص من قبل المحلول يتناسب طردياً مع التركيز.

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kc} \quad ....(3)$$

$$\log T = \log \frac{I}{I_o} = -k^{/} c \quad ....(4)$$

عند دمج القانونين، يعرف القانون بقانون "بير ـ لامبرت" والذي يوضح لنا اعتمادية النفاذية (T) على عرض الخلية والتركيز معاً.

$$\log T = \log \frac{I}{I_o} = -abc \quad \text{.......................................} (5)$$

حيث a ثابت ويجمع (k , k')

عند حذف علامة (-) من الجزء الأيمن من المعادلة وإدخال عبارة جديدة وهي الامتصاص (A) تكتب المعادلة كالآتي:

$$A = -\log T = \log\frac{1}{T} = \log\frac{I_o}{I} = abc \quad \text{................................}(6)$$

$$A = abc \quad \text{..}(7).$$

يعرف ثابت التناسب a بمعامل الامتصاص absorptivity وهو مميز للمادة عند طول الموجة λ_{max} ويعتمد على :

طبيعة المادة، طول الموجة، مسار الأشعة داخل المحلول (عرض الخلية)، نوع المذيب.

وحدة b بالسم، و وحدة c بالجرام/لتر.

عند استخدام المولارية للتعبير عن التركيز فإن معامل الامتصاص a يسمى في هذه الحالة بمعامل الامتصاص المولاري molar absorptivity ويرمز له بالرمز ε ووحدته $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ وتصبح المعادلة

$$A = \varepsilon b c \quad \text{...}(8)$$

وبما أن عرض الخلية غالباً = ١

$$\therefore \quad A = \varepsilon c \quad \text{..}(9)$$

معلومات إضافية مهمة:

$$\%T = \frac{I}{I_0} X 100$$

$$\frac{I_0}{I} X \ \% \ T = 100$$

$$\frac{I_0}{I} = \frac{100}{\%T}$$

$$\log\frac{I_0}{I} = \log 100 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log \%T$$

أمثلة على قانون بير ـ لامبرت:

١. احسب امتصاص محلول إذا عرفت أن النسبة المئوية للنفاذية $(\%T)$ عند $450nm$ يساوي

(i) 80%

(ii) 100%

الحل:

(i) $A = 2 - \log \%T$

$A = 2 - \log 80 = .0.09$

(ii) $A = 2 - \log 100 = zero$

٢. احسب معامل الامتصاص absorptivity "a" لمحلول تركيزه، $5.0mg/l$ وامتصاصه = 0.4 علما بأن عرض الخلية $b = 2.0cm$

الحل:

$$A = abc$$

$$a = \frac{A}{bc}$$

$$= \frac{0.4}{(2.0cm) \times 5.0mg/l}$$

$$= 4.0 \times 10^{-2} l\, mg^{-1} cm^{-1}$$

٣. احسب تركيز محلول الكوبالت $Co(H_2O)_6^{2+}$ علماً بأن امتصاصه = 0.2 في الطول الموجي $530nm$ ومعامل الامتصاص الجزيء = $10\ l\, mol^{-1} cm^{-1}$ وعرض الخلية = $1.0cm$

الحل:

بما أن $A = \varepsilon\, b\, c$

$$c = \frac{A}{\varepsilon b}$$

$$= \frac{0.2}{(10 l \text{-} mol^{-1}\, cm^{-1})(1.00\, cm)} = 2 \times 10^{-2}\ M$$

٤. لديك محلولاً للبرمنجنات مجهول التركيز"c_u" ويعطي امتصاصاً Au=0.5 عند 525nm ، فاذا عرفت ان محلولاً آخر للبرمنجنات بتركيز $c_s=1.0x10^{-4}M$ يعطي امتصاصاً As =0.20 عند 525nm فاحسب التركيز المولاري للمجهول.

الحل:

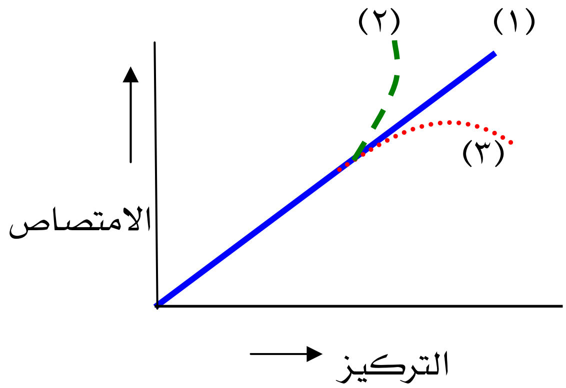
$$\frac{A_u}{A_c} = \frac{\varepsilon\, b\, c_u}{\varepsilon\, b\, c_s}$$

$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{c_u}{c_s} \qquad\qquad c_u = \frac{A_u}{A_s} c_s$$

$$C_u = \frac{0.5}{0.2} \times 1.0x10^{-4} M = 2.5 \times 10^{-4}\ \text{M}$$

الحيود عن قانون بير ـ لامبرت:

المحاليل المخففة تحقق علاقة بير، بينما يلاحظ عادة الحيود عن هذه العلاقة في حالة المحاليل المركزة كما فى الشكل رقم (١٠):



شكل رقم(١٠) يوضح العلاقة الخطية لقانون بير والحيود عنها

١. علاقة خطية
٢. حيود موجب
٣. حيود سالب

هنالك أسباب متعددة للحيود منها:

أ. التداخل من قبل الشوائب بخاصية الامتصاص أو التألق.

ب. ظروف التجربة: مثل درجة الحرارة والمذيب.

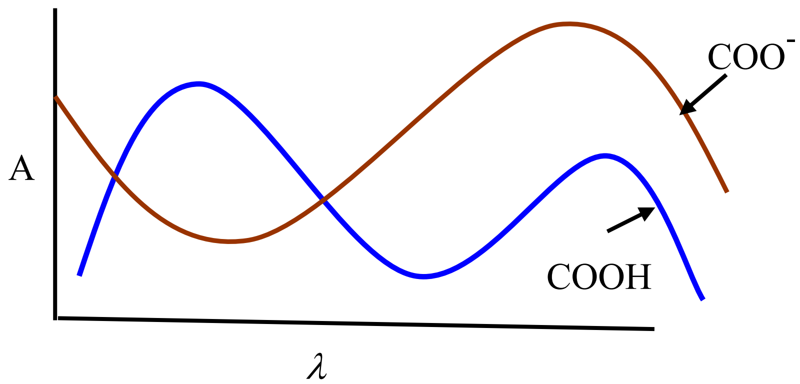
ج . أخطاء آلية: تنشأ بصورة عامة نتيجة بعض عيوب الآلة المستخدمة مثل عدم ثبات المصدر الضوئي، الخلية الكهروضوئية وآلية اختيار λ_{max} وكذلك استخدام فتحة ضوئية slit width واسعة نسبياً قد تسمح بمرور شعاع غير مرغوب فيه stray light

د. حيود كيميائي:

هنالك عدة أسباب للحيود الكيميائي منها

i) تأثير الرقم الهيدروجيني pH

عند استخدام محاليل غير منظمة (أي أن العينة لم يضاف إليها محلول منظم) نجد أن العينة التي تحتوي على مجاميع قاعدية أو حمضية سوف تغير من قيمة الرقم الهيدروجيني pH عند تغير التركيز كما في الشكل رقم(١١). فإذا كان الامتصاص يعتمد على الرقم الهيدروجيني سوف نحصل على علاقة غير خطية "حيود".



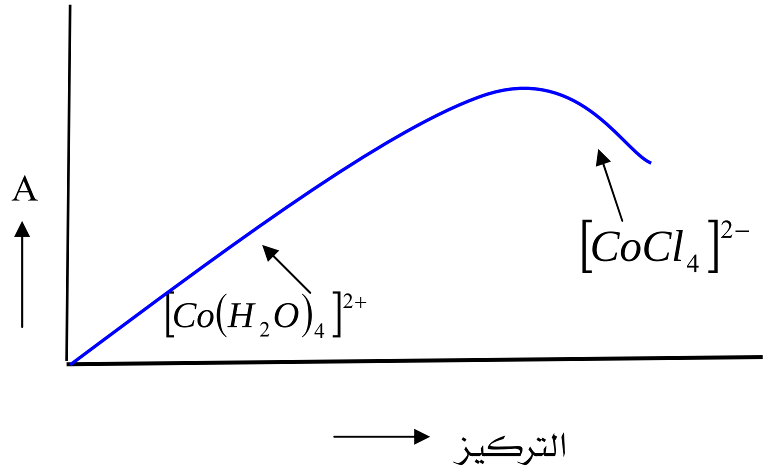
شكل رقم (١١) يوضح اعتمادية الامتصاص على الرقم الهيدروجيني

لتفادي مثل هذا النوع من الحيود يمكن إضافة محلول منظم الى محلول العينة.

ii) تأثير تركيز العينة المراد تحليلها

فمثلاً محلول كلوريد الكوبالت $CoCl_2$ يكون لونه أحمر وردي عندما يكون مخففاً بسبب تكون $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ ويكون لونه أزرق في التراكيز العالية بسبب تكون $[CoCl_4]^{2-}$

فإذا تم قياس الامتصاص لمحاليل قياسية لمحلول الكوبالت عند λ max الخاص بالمركب $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ نحصل على الشكل رقم (١٢).



شكل رقم (١٢) يوضح تأثير تركيز الماده المخففه أو المركزه على الامتصاص

قبل البدء بدراسة مكونات أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لابد من تسجيل الملاحظات التالية:-

١. تشغل الأشعة فوق البنفسجية المنطقة من الطيف ذات الطول الموجي ما بين ١٠ – ٣٨٠ نانوميتر، وهذه المنطقة تنقسم الى قسمين أحدهما يقع ما بين ١٠ – ٢٠٠ نانوميتر وتعرف بإسم المنطقة المفرغة أما المنطقة الأخرى فهي المنطقة البنفسجية القريبة وتقع مابين ٢٠٠ – ٣٨٠ نانوميتر ويحدث في هذا الجزء الأخير الامتصاص للمركبات العضوية.

٢. أما منطقة الأشعة المرئية والتي تقع ما بين ٣٨٠ – ٨٠٠ نانوميتر فتحدث فيها امتصاص المركبات الغير عضوية الملونة أو التي يمكن تلوينها بإضافة كواشف معينة تسمى الكواشف الطيفية.

مكونات أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

توجد مجموعة مختلفة من الأجهزة والتي تختلف عن بعضها في التصميم منها الفوتوميتر والاسبكتروفوتوميتر وهذه الأجهزة تتكون أساساً من أربعة أجزاء رئيسية وهي المصدر source، وحدة التحكم في الاطوال الموجية (الجهاز البصري) monochromator، وحدة العينات (الخلايا) cells، الكاشف أو المقدر detectors.

١. **المصدر source:**

هذا يعطي أشعة في المجال المطلوب، فمثلا في المجال المرئي يستخدم مصباح التنجستون بينما يستخدم الديوتيريوم D_2 أحد نظائر الهيدروجين في المجال فوق البنفسجي، بعض الأجهزة تحتوي على المصدرين ففي هذه الحالة يسمى الجهاز بجهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية U.V/Visible.

٢. وحدة التحكم في الاطوال الموجية (الجهاز البصري) **Monochromator**:

باستخدام الجهاز البصري يمكن للمحلل أن يتحصل على طيف المادة ومن ثم اختيار الطول الموجي المناسب λmax للتحليل، ولتحقيق ذلك توجد طريقتان رئيسيتان وهما:

i) المرشح Filter:

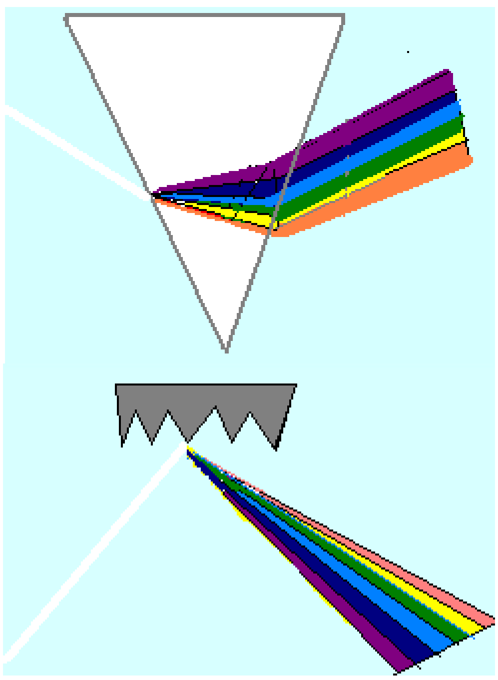
عبارة عن زجاج ملون أو مواد جلاتينية ملونة وهذه قوة تفريقها للاشعة ضعيفة وتستخدم في الحالات التي لا توجد بها تداخلات طيفية ويسمى الجهاز في هذه الحالة فوتوميتر علماً بأن الاطوال الموجية المتاحة تكون في حدود٣ – ٦ الى أطول موجية.

ii) المنشور ومحززة الحيود Prism and Diffraction Grating:

هذان النوعان كما في الشكل رقم (١٣) لهما قوة تفريقية عالية حيث يقوم المنشور مثلاً بتفريق الضوء الابيض لجميع مكوناته من 380-800nm وبتغيير زاوية المنشور واستخدام الفتحات الضوئية يمكن الحصول على طول موجي أحادي للتحليل. علما بأن الأجهزة التى تستخدم المنشور أو محززة الحيود تسمى الاسبكتروفوتوميتر.

منشـــور

محززة الحيود



شكل رقم (١٣) يوضح كيفية عمل المنشور ومحززة الحيود

الأشعة المفصولة عن طريق الجهاز البصري تُوجه لمحلول المادة عن طريق عدسات وفتحات ضوئية ومرايا خاصة حيث تمتص جزء منها والباقي ينفذ للمقدر.

٣. وحدة وعاء العينة (الخلية) **cell**:

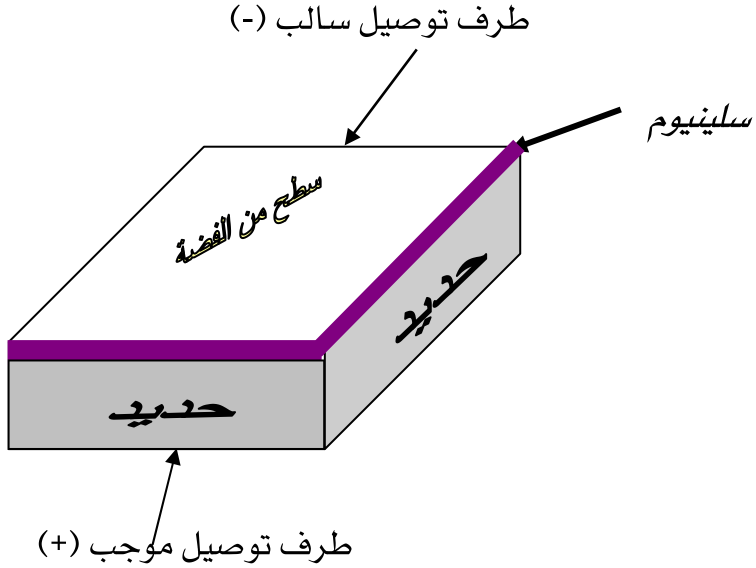
هذه تستخدم لحمل العينة المراد تحليلها أمام الأشعة الآتية من المصدر، ففي حالة المجال المرئي يستخدم خلايا شفافة مصنوعة من الزجاج أوالبلاستيك، ونسبة لأن الزجاج يمتص الأشعة فوق البنفسجية لذا يستخدم الكوارتز في هذا المجال ويمكن استخدم الكوارتز في المجالين.

٤. الكاشف أو المقدر **Detector**:

وظيفة هذا الجهاز هو قياس طاقة الاشعة، أي تحويلها من طاقة ضوئية إلى طاقة كهربائية يمكن تكبيرها والحصول على قيم الامتصاص أو النفاذية، وهنالك عدة أنواع، منها خلية الطبقة الحاجزة و الخلية الضويئة والخلية الضوئية المضاعفة.

أ. خلية الطبقة الحاجزة Barrier Layer cell:

يتكون من قطب مستو من الحديد والذي يرسب عليه طبقة من مادة شبه موصلة مثل السلينيوم ثم طبقة أخرى من الفضة والتي تعمل كقطب ثاني (جامع) كما فيالشكل رقم (١٤).



شكل رقم (١٤) يوضح خلية الطبقة الحاجزة

عند سقوط حزمة من الأشعة على سطح السلينيوم تحدث إثارة لبعض الالكترونات في المنطقة ما بين طبقة الفضة والسلينيوم بحيث يبدو تكوين حاجز بين طبقة الحديد والسلينيوم والذي يمنع إنسياب الالكترونات إلى طبقة الحديد، وعليه فإن الالكترونات سوف تتجمع على سطح الفضة. إن تجمع

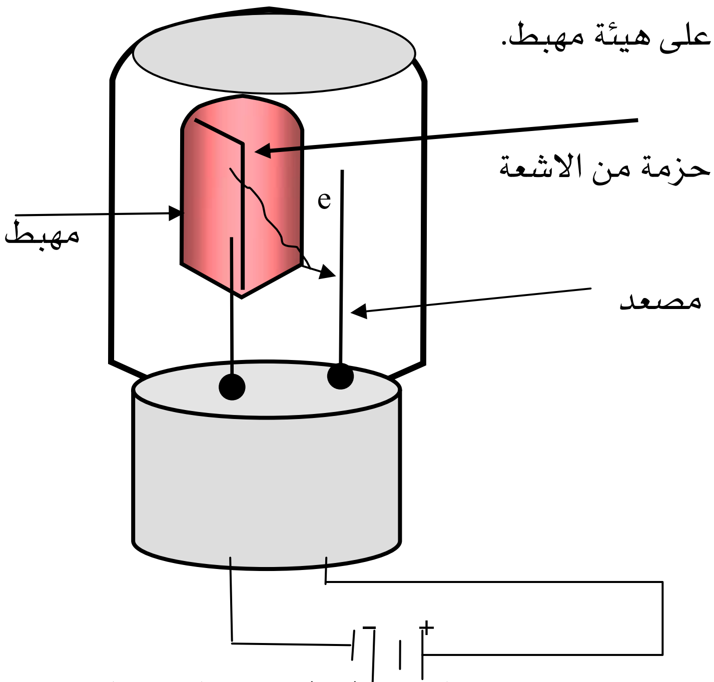
الالكترونات على طبقة الفضة يولد فرق جهد كهربائي بين سطح الفضة وقاعدة الخلية (الحديد) . ويكون هذا الجهد المتكون مقياسا لشدة حزمة الشعاع الساقط على الخلية والذي بدوره يتناسب طردياً مع التركيز.

ب. الخلية الضوئية Photocell (phototube):

تتكون هذه الخلية كما فى الشكل رقم (١٥) من:

(i)سطح فلزي على هيئة مهبط.

(ii) مصعد .

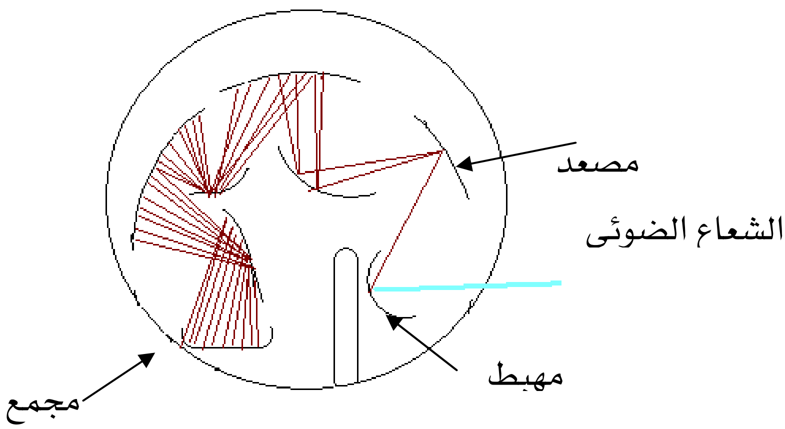


شكل رقم (١٥) يوضح الخلية الضوئية

عند سقوط حزمة من الأشعة على المهبط تتحرر منه إلكترونات وتتجذب تلقائياً نحو المصعد محدثة تياراً كهربائيا بين القطبين، تتناسب قوة هذا التيار مع شدة الأشعة والتي تتناسب بدورها مع تركيزالمادة المراد تحليلها.

ج. الخلية الضوئية المضاعفة Photomultiplier tube:

يعتبر الكاشف الأكثر استعمالا و يتميز بالدرجة العالية من الحساسية شكل(١٦).



شكل رقم (١٦) يوضح الخلية الضوئية المضاعفة

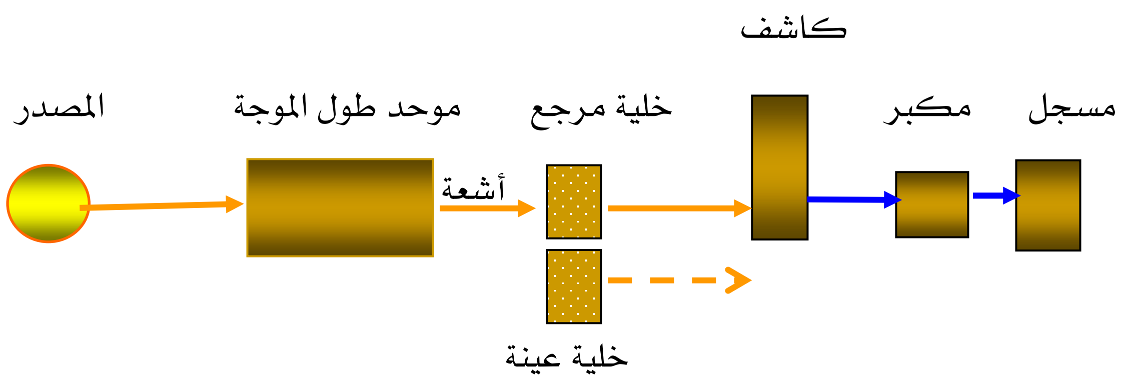
عند سقوط حزمة من الأشعة على المهبط تنطلق منه إلكترونات وتنجذب إلى المصعد الموجب. ويتكون نتيجة اصطدام إلكترون واحد بسطح المصعد الاول من ٢ – ٥ إلكترونات ثانوية. هذه الالكترونيات الثانوية تنجذب بدورها إلى مصعد آخر أكثر ايجابية حيث تسبب انطلاق إلكترونات أخرى.

تتكرر هذه العملية على كل مصعد في خطوات متتالية إلى أن يتم الحصول على سيل من الالكترونات والتي تصل إلى المجمع collector.وينتج عن هذا تيار يمكن تكبيره وقياسه. التيار الناتج يتناسب طرديا مع الأشعة الساقطة والذي بدوره يتناسب طرديا مع التركيز.

تصميم أجهزة القياس:

أجهزة الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي يمكن تصميمها طبقا لنظام أحادي الحزمة أو ثنائى الحزمة.

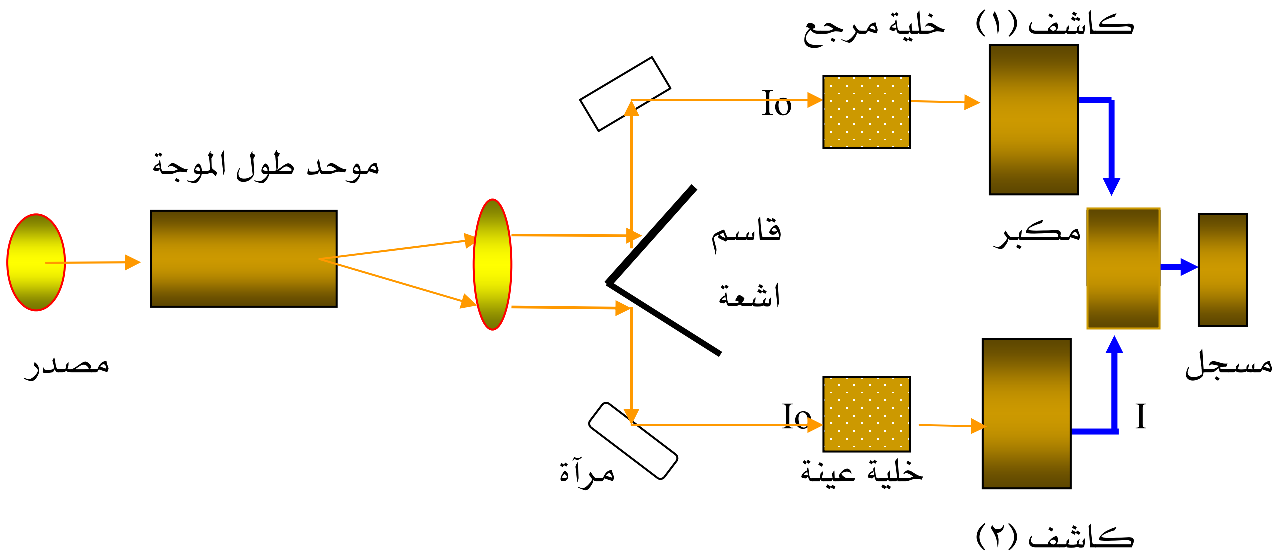
نظام أحادى الحزمة **Single beam** :



شكل رقم (١٧) يوضح نظام أحادى الحزمة

تسير الأشعة من المصدر إلى الكاشف عبر مسار واحد كما فى الشكل رقم(١٧). هذا النظام يقيس مجموعة الأشعة المفقودة (بالانعكاس وامتصاص المحلول الخالي) وليس فقط الأشعة الممتصة بواسطة المادة المراد تحليلها، بالإضافة إلى ذلك فإن الخطأ الناتج من عدم ثبات المصدر لا يمكن تلافيه باستخدام هذا النظام.

نظام ثنائي الحزمة Double beam:



شكل رقم (١٨) يوضح نظام ثنائي الحزمه

تقسم أشعة المصدر بواسطة قاسم الأشعة (مرآة على شكل حرف V)إلى حزمتين ذات شدة متساوية كما فى الشكل رقم(١٨).، واحدة تمر خلال المحلول المرجع (الخالي)إلى الكاشف رقم (١) والثانية تعبر خلال العينة فى نفس الوقت إلى الكاشف رقم (٢). الخارج من الكاشفين يتم تكبيرهما، ويتم تقدير النسبة بينهما $\frac{I}{I_o}$ أو $\frac{I_o}{I}$ أو لوغاريثم النسبة، كما تعاير آلة العرض بحيث تحول هذه النسبة مباشرة إلى:

(i) $\%T$ أي $100\ x\ \frac{I}{I_o}$

أو

(ii) $\log\ \frac{I_o}{I}$ والذي يساوي الامتصاص A.

%T =	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
∞ A =		1.0		0.50		0.30		0.15		0.05	0.00

- ونظراً لأن جزء الأشعة المفقودة عن طريق الانعكاس أو امتصاص المذيب سيكون متساوياً في كلا المسارين لذا فإن الفرق بين شدة الحزمتين يعبر عن امتصاص المادة المراد تقديرها فقط.

التحليل الكمي:

قبل إجراء التحليل الكمي يجب أولا تحديد الظروف المناسبة والتي تشمل:

i) تحضير المحاليل القياسية للمادة المراد تحليلها.

ii) اختيار الطول الموجي المناسب λ max .

iii) معرفة العوامل التي قد تؤثر على الامتصاص وتقليل تأثيرها إلى أقل حد ممكن ومن هذه العوامل طبيعة المذيب والرقم الهيدروجيني.

اختيار الطول الموجي λ_{max} :

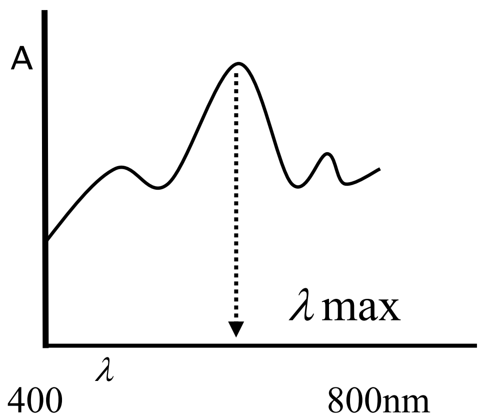
يتم اختيار الطول الموجي بحيث يقع في المنطقة التي تمثل أعلى إمتصاص للمركب المراد تحليله لأنه تحت هذه الظروف فقط تكون العلاقة خطية بين الامتصاص والتركيز.

ويمكن تعريف λ max بصورة أوضح بأنه: "الطول الموجي الذي يقابل أعلى إمتصاص . ويتم اختيار λ max باستخدام المحلول القياسي ذو التركيز الأعلى بطريقتين كما فى الجدول رقم(٢) والشكل رقم(١٩):

(i) جهاز عادي.(ii) جهاز آلي

جدول رقم(٢)يوضح كيفية اختيار λ_{max} بالجهاز اليدوى

$\lambda(nm)$	A امتصاص
500	0.1
510	0.2
λ max 520	0.5
530	0.4



شكل رقم (١٩)يوضح كيفية إختيار λ_{max} بجهاز آلى

بعد معرفة λ max يتم تعيين التركيز بعدة طرق منها:

(أ) استخدم محلول قياسي واحد

يتم قياس الامتصاص للمجهول و محلول قياسي واحد في نفس ظروف التجربة ثم يتم إيجاد تركيز المجهول من العلاقة التالية:

$$\frac{C_1}{Cx} = \frac{A_1}{Ax}$$

$C_1 =$ تركيز المحلول القياسي.

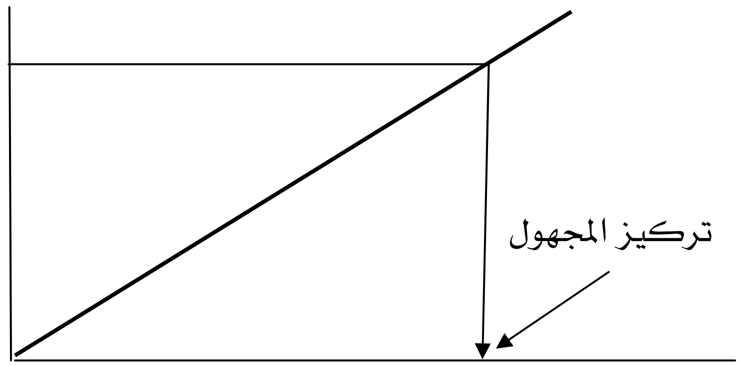
$Cx =$ تركيز المحلول المجهول.

$A_1 =$ امتصاص المحلول القياسي.

$Ax =$ إمتصاص المحلول المجهول.

(ب) إستخدام عدة محاليل قياسية (منحنى التعيير القياسي)

يتم قياس الامتصاص لعدة محاليل قياسية (حوالي ٥) وكذلك يتم قياس امتصاص المجهول. ثم يتم تحديد تركيز المجهول كما يلي: شكل رقم (٢٠)



شكل رقم (٢٠) يوضح كيفبة إيجاد تركيز المجهول من منحنى التدريج القياسى

(ج) طريقة الإضافة القياسية standard addition method:

هذه الطريقة تستخدم في تحليل المواد الخام والتي يتعذر فيها معرفة تركيب العينة المراد تحليلها وعدم معرفة تأثير المتداخلات أثناء التحليل. حيث يصعب في هذه الحالة التحليل بطريقة منحنى التدريج القياسي، وذلك لصعوبة تحضير محاليل قياسية مشابه للمحلول المجهول، لذا نلجأ لطريقة الإضافة القياسية وهنالك طريقتان:

- الطريقة الاولى: محلول قياسي واحد:

فمثلاً عند تحليل النحاس في مادة الفولاذ steel، تُذاب مادة الفولاذ ثم يتم قياس الامتصاص وليكن A ، ثم يُضاف لمحلول مادة الفولاذ كمية معلومة من النحاس ولتكن c^- ، ثم يُقاس امتصاص المحلول مره أخرى وليكن A^- ومن العلاقة التالية يمكن ايجاد تركيز النحاس.

$$\frac{A}{A^-} = \frac{c}{c^- + c}$$

علما بأن c = تركيز النحاس المجهول.

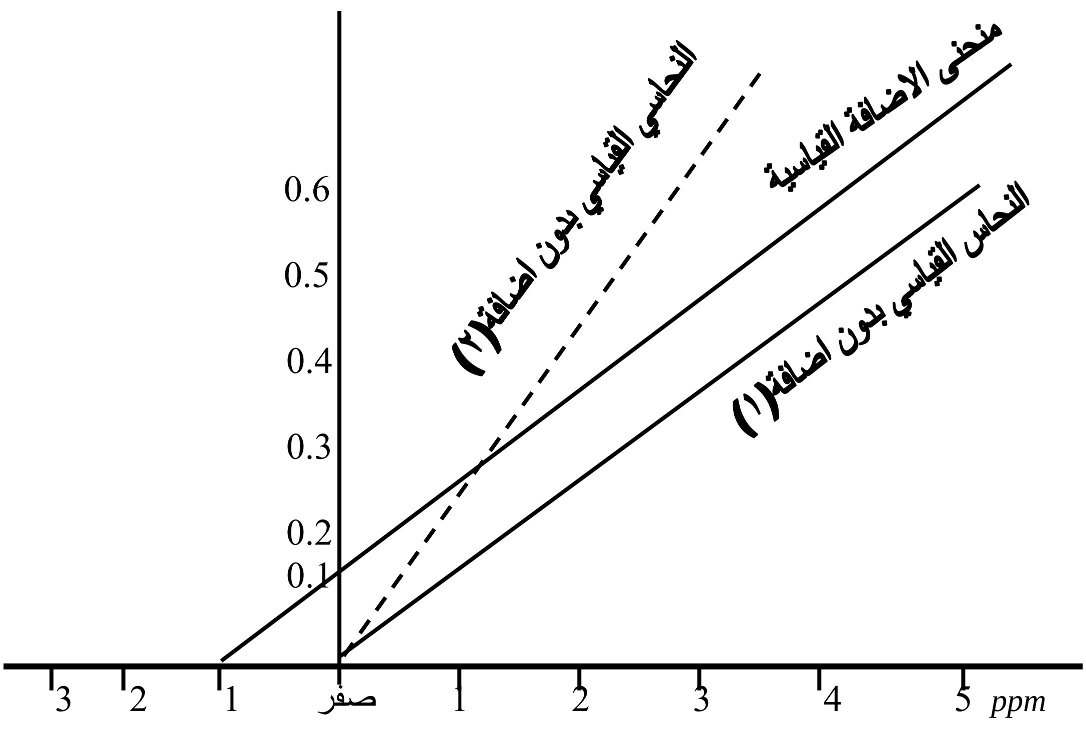
- الطريقة الثانية: عدة محاليل قياسية:

نأخذ احجام متساوية من محلول مادة الفولاذ ويضاف اليه احجام مختلفة من محلول النحاس القياسي مثلاً كما فى الجدول رقم(٣).

جدول رقم(٣) يوضح طريقة الإضافة القياسية بإستخدام عدة محليل قياسيه

الدوارق	S	1	2	3	4	5
حجم محلول مادة الفولاذ (مل)	10	10	10	10	10	10
حجم محلول النحاس (مل) القياسي المضاف (تركيز 100 *ppm*)	zero	1	2	3	4	5
الحجم النهائي بالمل(دورق سعة 100مل)	100	100	100	100	100	100
تركيز محلول النحاس القياسي *ppm* بعد اكمال الحجم إلى 100 مل	zero	1	2	3	4	5
الامتصاص	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6

ثم يرسم المنحنى كما فى الشكل رقم (٢١).



تركيز محلول النحاس القياسي المضاف

شكل رقم (٢١) يوضح منحنى الاضافه القياسيه

- في هذه الحالة يكون تركيز المجهول من المنحنى 1.0 ppm

- وبما أن المجهول تم تخفيفه ∴ التركيز النهائى يساوى $1\times10 = 10\,ppm$
(10 يمثل عامل التخفيف لان المجهول خفف إلى 100).

(عامل التخفيف = $\frac{final\ \text{volume}}{volume\ \text{of sample taken}}$)

إذا تم قياس امتصاص محاليل قياسية من النحاس فقط وتم رسم المنحنى الحالة (١) وكان ميله يساوي ميل الإضافة القياسية دل ذلك على عدم وجود متداخلات ∴ الطريقة صحيحة وذات دقة عالية.

لا حظ إذا كان الوضع كما في الحالة (٢) نجد تأثير المتداخلات ∴ لا تصلح الطريقة والنتائج لا يعتمد عليها.

طرق تكوين مركب ملون :

إذا كانت المادة المراد تحليلها لها المقدرة على الامتصاص في المجال المرئي (مادة ملونة) أو في المجال فوق البنفسجي فإنه يمكن قياس الامتصاص مباشرة، ومثال ذلك البيكرومات والبرمنجنات وكثير من المركبات العضوية. في حالة تعذر ذلك يلجأ إلى طريقة تكوين مركب ملون.

في هذه الطريقة يضاف العامل الطيفي إلى المادة المراد تحليلها وينتج عن تفاعليهما مركب ملون. وتستعمل هذه الطريقة لتحليل المواد الغير ملونة كما ويمكن استعمالها للمواد الملونة لزيادة الحساسية والانتقائية.

أمثلة لمثل هذه التفاعلات.

$$Fe^{3+} + \text{SCN}^{-} \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}$$

مركب معقد أحمر وردي

أمثلة أخرى كما في الجدول رقم (٤).

جدول رقم (٤) يوضح أمثله لبعض العوامل الطيفية

المادة المراد تحليلها	العامل الطيفي	اللون الناتج
AL	٨- هيدروكسي كوينولين	أصفر
Bi	ثايويوريا	أصفر
Pb	داي ثايازون	وردي
Hg	داي ثايازون	برتقالي
Zn	داي ثايازون	وردي
Ni	ثاني ميثيل جلايوكسيم	أحمر
Cu	أمونيا مركز	أزرق
Fe^{2+}	١ و ١٠ فنانثرولين	أحمر

وهنالك شروط يجب توافرها في الكاشف الطيفي منها ـ الانتقائية ـ الحساسية ـ اللون الناتج والذى يجب أن يكون ثابتا على الأقل لمدة نصف ساعة. ويستحسن أن لا يمتص الكاشف فى المجال الذي يمتص فيه المركب الملون ـ وأن يكون التفاعل كمياً وسريعاً وأن تكون العلاقة بين الامتصاص واللون الناتج علاقة طردية حسب قانون بير ـ لامبرت.

تطبيقات المجال المرئي وفوق البنفسجي:

تعتبر طرق التحليل الكمي في المجالين المرئي وفوق البنفسجي ذات أهمية كبيرة في تحليل العديد من المواد العضوية والغير عضوية في محاليلها ، بينما نجد أن التحليل النوعي ذات أهمية ثانوية إذا ما قورنت بطرق أخرى مثل الأشعة تحت الحمراء، I.R طيف الرنين النووي المغناطيسي N.M.R وطيف الكتلة M.S.

وسوف نورد فيما يلي بعضا من التطبيقات في هذين المجالين.

١. تعيين تركيز مجهول واحد في عينة ما:

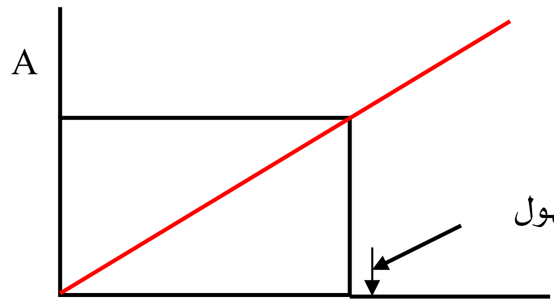
يتم اتباع الخطوات التالية لإيجاد التركيز.

أ. تحضير محاليل قياسية للمادة

ب. تحديد λ_{max} باستخدام المحلول ذو التركيز الاعلى.

ج. تثبيت λmax ثم قياس امتصاص المحاليل القياسية والمجهول.

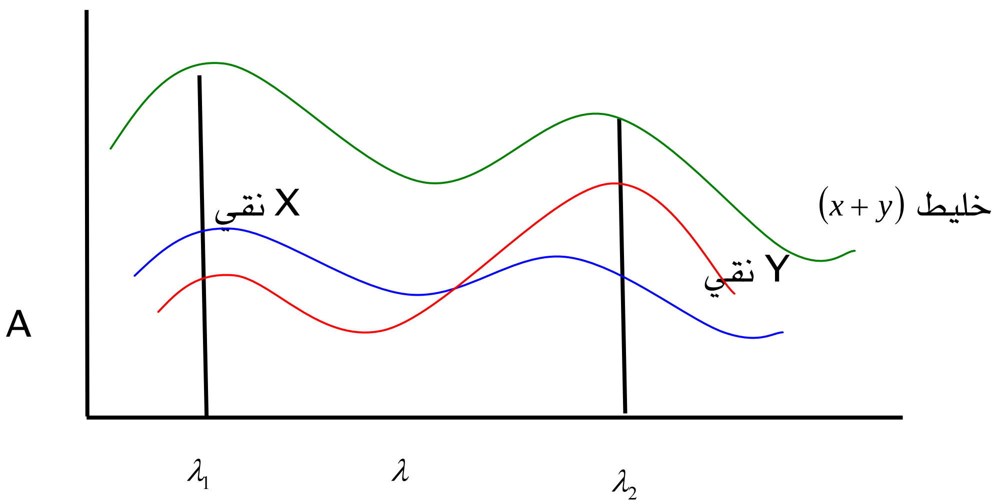
د. إيجاد تركيز المجهول بالرجوع لمنحنى التدريج القياسي شكل رقم (٢١)



شكل رقم (٢١) يوضح كيفية إيجاد تركيز مجهول واحد من المنحنى

٢. تحليل مخلوط مكون من مادتين:

يمكن تحليل خليط مكون من مادتين كما في الشكل رقم (٢٢) إذا كان هنالك اختلاف في مقدار الامتصاص للمادتين عند طول موجتين مختلفتين مثل λ_1 و λ_2.



شكل رقم (٢٢) يوضح كيفية تحليل مخلوط مكون من مادتين

يُلاحظ أن عينة x النقية تمتص بشكل أقوى عند λ_1 ، بينما عينة y النقية تمتص بشكل أقوى عند λ_2.

ونظراً لأن الامتصاص الكلي للخليط عند طول موجة معينة يساوي مجموع امتصاص مكوناته فإن:

$$^1A\ \lambda_1 = \underbrace{^1\varepsilon_x \times c_x}_{\text{A of x}} + \underbrace{^1\varepsilon_y \times c_y}_{\text{A of y}} \ldots\ldots\ldots\ \ldots\ldots\ldots$$

$$^2A\ \lambda_2 = {}^2\varepsilon_x \times c_x + {}^2\varepsilon_y \times c_y \ldots\ldots\ldots\ \ldots$$

ويتم إيجاد قيم $^2\varepsilon_x,\ ^1\varepsilon_x,\ ^2\varepsilon_y,\ ^1\varepsilon_y$ عن طريق محاليل قياسية لكل من x , y كل على إنفراد باستخدام العلاقة:

$$\varepsilon = \frac{A}{c}$$

علماً بأن عرض الخلية $b = 1$

قيم ^1A و ^2A يمكن إيجادهما بقياس امتصاص الخليط عند λ_1 و λ_2

بحل المعادلتين (1) و (2) آنيا يمكن إيجاد تركيز مكونات الخليط c_x و c_y كما يلي:

$$c_x = \frac{^1A \times {}^2\varepsilon_y - {}^2A \times {}^1\varepsilon_y}{^1\varepsilon_x \times {}^2\varepsilon_y - {}^2\varepsilon_x \times {}^1\varepsilon_y}$$

$$c_y = \frac{^2A \times {}^1\varepsilon_x - {}^1A \times {}^2\varepsilon_x}{^2\varepsilon_y \times {}^1\varepsilon_x - {}^1\varepsilon_y \times {}^2\varepsilon_x}$$

٣. تحديد النقاوة **Assay** :

تستخدم بصورة خاصة للمواد الصيدلانية لتحديد النسبة المئوية للنقاوة purity%. فمثلاً مادة نقية من حمض isonicotonic له معامل امتصاص مولاري $\varepsilon = 360$. عينة تجارية من نفس المادة (تركيز 10^{-3} مولار) أعطى امتصاص وقدره $A = .0355$ أحسب النسبة المئوية للنقاوة؟

الحل:

نحسب أولاً قيمة ε للعينة التجارية من العلاقة $\varepsilon = \frac{A}{c}$

ثم نحسب النسبة المئوية للنقاوةكما يلى:

$$\varepsilon = \frac{0.355}{10^{-3}} = 355$$

ثم تحسب النقاوة كما يلى:

$$Assay(\% \, purity) = \frac{355}{360} \, x100 = 98.6\%$$

٤. **تعيين الوزن الجزيئي:**

يجب أن يكون المركب المراد تقدير وزنه الجزيئى مشتقات بلورية مع كاشف له امتصاص قوي في طول موجي لا يمتص فيه المركب، كما ويجب أن يكون معامل الامتصاص المولاري ε للمشتق المتكون مساويا للكاشف.

فمثلا: لو كانت لدينا مادة X و Y

$Y \equiv$ الكاشف $\qquad X \equiv$ المركب

$$X + \mathrm{Y} \rightarrow \mathrm{X - Y}$$

- بما أن امتصاص المادة X بتركيز وزن معين wt في لتر من المحلول يعتمد على الوزن الجزيئي $m.wt$ للمركب X ، يمكن لنا الوصول للمعادلة الخاصه بإيجاد الوزن الجزيئي من العلاقات التاليه:

$$c = \frac{\mathrm{wt}\left({}^{\mathrm{g}}\!/\!{}_{\mathrm{l}}\right)}{\mathrm{m.wt}} \quad ....(١)$$

c يمثل التركيز المولاري

ومن علاقة قانون بير- لامبرت:

$$A = \varepsilon \, b \, \mathrm{c} \qquad ....(٢)$$

وبتعويض قيمة c من المعادلة (١) فى المعادلة (٢) نحصل على:

$$A = \varepsilon \times \frac{\mathrm{wt} \times \mathrm{b}}{\mathrm{m.wt}} \quad ....(٣)$$

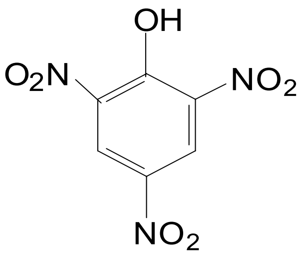
وبإعادة ترتيب المعادلة رقم (٣) نحصل على الوزن الجزيئى ($m.wt$)

$$m.wt = \frac{\varepsilon \times wt \times b}{A} \quad ....(٤)$$

من الشروط الهامة لهذه الطريقة الحصول على مشتق بلوري نقي جداً ومعرفة نسبة التفاعل بين المركب والكاشف لتكوين ذلك المشتق.

مثال:

المركبات الهيدروكربونية الأورماتية وكذلك الأمينات تكون معقدات بنسبة ١:١ عند تفاعله مع حمض البكريك .



ـ عند تفاعل الحمض مع أمين مجهول وأعيد بلورته لتنقيته وجد أن 0.0113جم/لتر من المعقد المتكون أعطى امتصاص وقدره 0.5 عند $\lambda = 380$ نانوميتر في خلية عرضها 1.0سم، احسب الوزن الجزيئي للأمين المجهول، علماً بأن معامل الامتصاص المولاري للحامض والمشتق الناتج = 13400.

الحل:-

أولا نحسب الوزن الجزيئي للمشتق الناتج.

$$m.wt = \frac{\varepsilon \times wt \times b}{A} = \frac{13400 \times .0113 \times 1}{0.5} = 302$$ (الوزن الجزيئى)

بما أن الوزن الجزيئي لحمض البكريك $= 229$ نجد أن الوزن الجزيئي للأمين يساوي

$302 - 229 = 73$ إذاً الأمين هو $[C_4H_9\ NH_2]$

٥. تعيين نسبة معدن إلى مركب مخلبي في متراكب:

يمكن الاستفادة من ظاهرة امتصاص المتراكبات (المركبات المعقدة) في المجال المرئي وفوق البنفسجي في تعيين نسبة $M : L$ في المتراكب الناتج، علما بأن $M \equiv$ المعدن $L \equiv$ مركب مخلبي (ليجند).يتم تفاعل M مع L بعدة خطوات متتالية حتى الوصول للمتراكب النهائي:

$$M^{n+} + HL \leftrightarrow M^{(n-1)} + H^+$$

$$M^{(n-1)}L + HL \leftrightarrow M^{(n-2)}L_2 + H^+$$

$$\vdots$$

$$\leftrightarrow ML_n$$

فمثلا: في تفاعل Fe^{3+} مع ١ ، ١٠ فنانثرولين الحديد نحتاج أن نتعرف على نسبة تفاعليهما.

ـ يمكن الوصول إلى ذلك بعدة طرق منها:

طريقة النسبة الجزيئيه mole ratio method

طريقة التغيرات المستمره continuous variations method

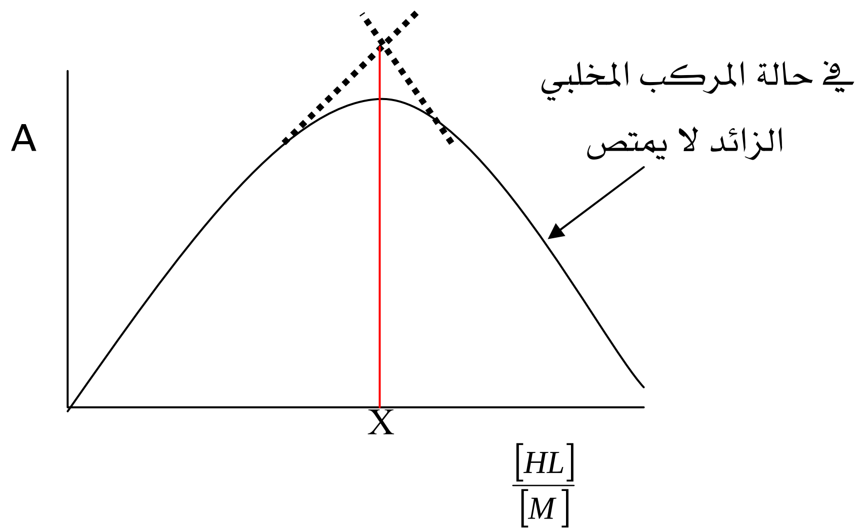
طريقة النسبة الميل slope ratio method

وسوف نشرح فى الجزء التالي طريقة التغيرات المستمره:

في هذه الطريقة يتم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية بتراكيز مختلفة للمكونين بحيث يكون مجموع التراكيز ثابتة:

$[M^{n+}]$	10^{-3} M	9×10^{-4}	8×10^{-4}	zero
$[HL]$	zero	1×10^{-4}	2×10^{-4}	10^{-3} M

ثم يقاس الامتصاص للمحاليل أعلاه و يتم رسم المنحنى كما فى الشكل رقم (٢٣).

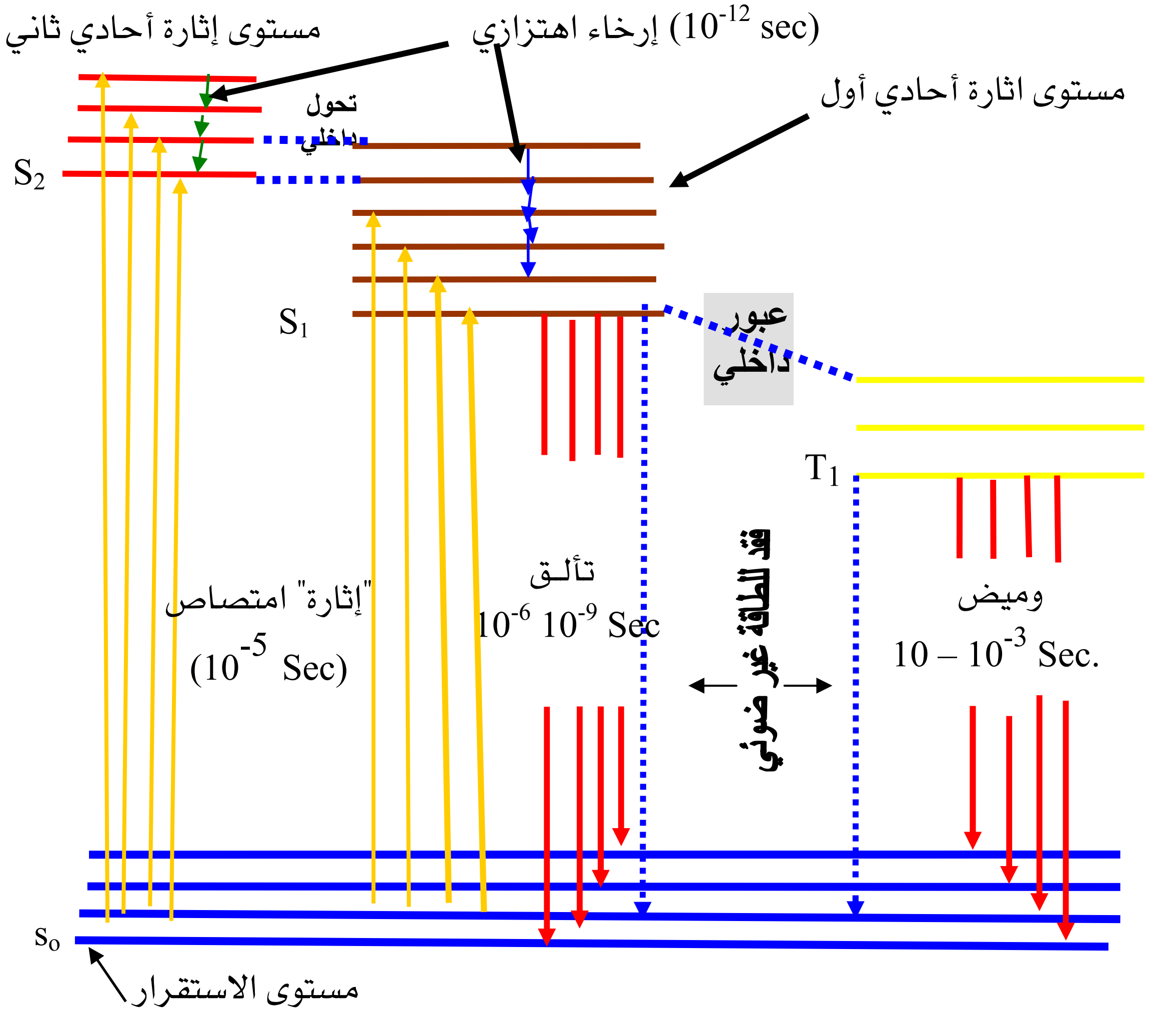


شكل رقم(٢٣) يوضح طريقة التغيرات المستمرة

ML_x ، X is mole ratio

الفصل الثاني : التألق والوميض الجزيئي
Molecular Fluorescence and Phosphorescence

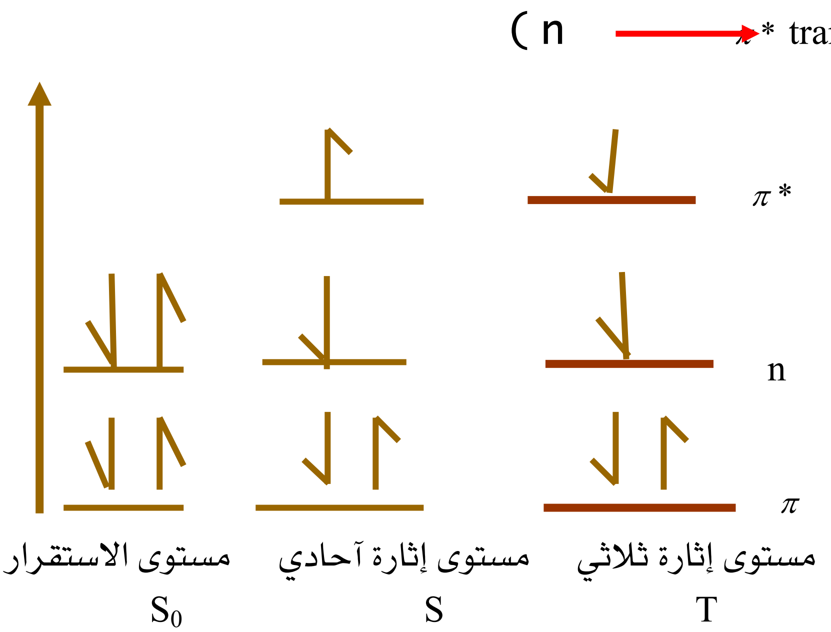
عرفنا من قبل أن الإلكترون فى الجزيء يمكن أن ينتقل إلى مستوى طاقة عليا خلال امتصاص أشعة مرئية وفوق بنفسجية ، حالة الإثارة الناتجة تعتبر مؤقتة ، أي أنها تُفقد في فترة قصيرة جدا (10^{-9} من الثانية الى عدة ثوانى). في حالات عديدة تفقد طاقة الإثارة في صورة حرارة ولكن طاقة الإثارة لبعض المواد تفقد في صورة إنبعاث طاقة اشعاعية وتعرف هذه بصفة عامة بالضيائية luminescence .



شكل رقم (٢٤) ظاهرة التألق والوميض

يعتبر التألق fluorescence نوع من أنواع الضيائية والتي يحدث بها الانبعاث بسرعة عالية في زمن وقدره 10^{-9} إلى 10^{-6} ثانية. أما الوميض phosphorescence فيعتبر نوع من أنواع الضيائية والتي يحدث بها الانبعاث ببطء في زمن وقدره 10^{-3} إلى 10 ثوانى كما فى الشكل رقم (٢٤).

ويجب ملاحظة أن ظاهرة التألق والوميض تظهر في عدد قليل من الجزيئات التي تتميز بتركيب صلب غير مرن من المجموعات الحلقية



شكل رقم (٢٥) يوضح الانتقالات الالكترونية

في التحليل الضيائي الطيفي، الطريقة التي بواسطتها يصل الجزيء إلى حالة الإثارة بواسطة امتصاص الضوء يعرف بالاثارة الضوئية في هذه الحالة يتم امتصاص الأشعة وينجم عن ذلك انتقال إلكتروني $n \rightarrow \pi^*$ أو $\pi \rightarrow \pi^*$ كما في الشكل رقم (25).

دوران الالكترون المثار أثناء الانتقال مهم جداً. فالجزيئات العضوية العادية في حالة الاستقرار (المستوى السفلي) يكون دوران كل إلكتروناتها متزاوج (↓↑) paired وهذه الحالة تسمى الحالة المفردة singlet state ويعطى الرمز S_o. ولكن عند الإثارة تقسم الحالة الإلكترونية في كل الجزيئات إلى مجموعتين:

i). الحالة الاولى يكون دوران كل الالكترونات المثارة متزاوج (↓↑) وهذه تسمى الحالة المفرده ويعطى الرمز S_1 , S_2 ....الخ ولكن في فترة قصيرة جداً ($10^{-9} \rightarrow 10^{-6}$ sec) يعود الالكترون إلى حالة الاستقرار S_o وتفقد طاقة الإثارة في صورة أشعة وهذا ما يعرف بالتألق.

ii). الحالة الثانية يكون دوران spin مجموعة من الالكترونات غير متزاوج unpaired وهذه تسمى الحالة الثلاثية triplet state ويعطى الرمز T.

ويجب ملاحظة أن المستوى T طاقته دائماً اقل من المستوى S الذي يقابله.

من الصعب تغيير الدوران الإلكتروني لذا فإن الإثارة الضوئية يمكنها نقل الجزيء فقط من S_o إلى S_1 , S_2 إلخ.

أما المستويات T فيمكن الوصول إليها بطريقة غير مباشرة (بطريقة العبور الداخلي) ثم يعود الالكترون المثار إلى الوضع S_o وتفقد طاقة الإثارة ببطء في زمن وقدره ($10^{-3} \rightarrow 10\,sec.$) وهذا ما يعرف بالوميض.

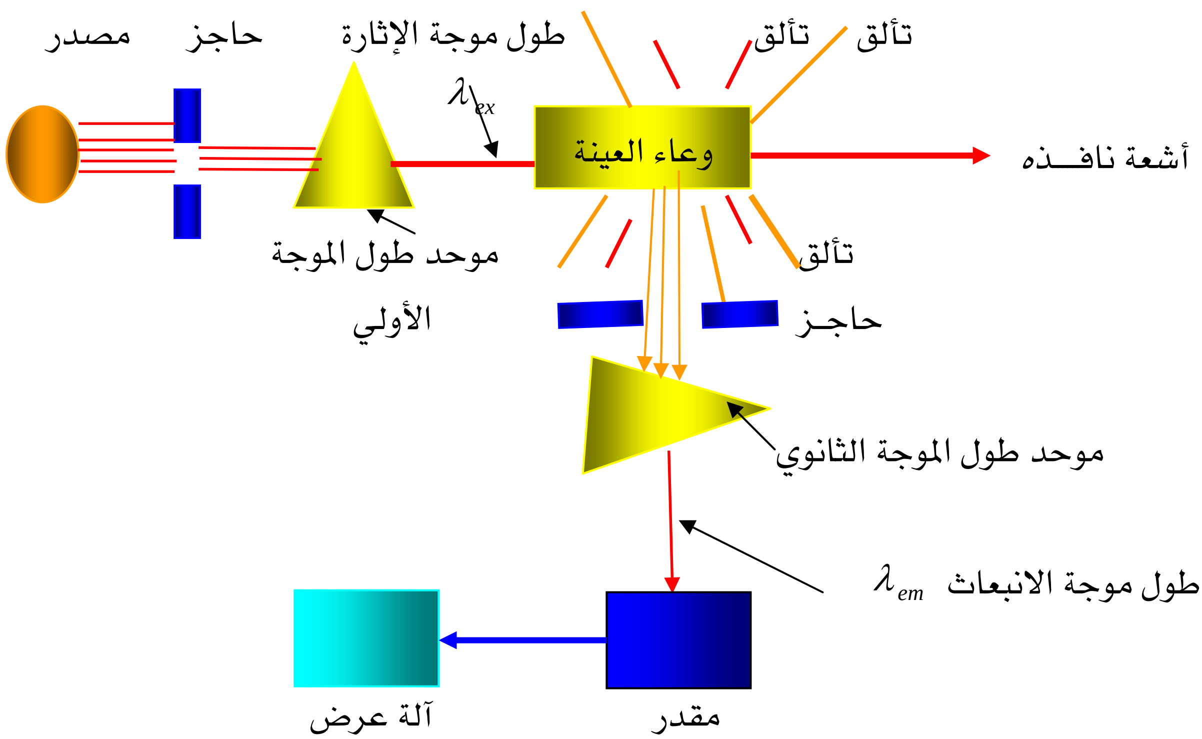
∴ قوانين الانتقال يمكن تلخيصها كالآتي:

مسموح $S_1 \quad S_{o\rightarrow}$ ، غير مسموح $T1 \quad S_{o\rightarrow}$

أجهزة قياس التألق:

تتكون من الوحدات التالية كما فى الشكل رقم (٢٦):

١. مصدر للأشعة. ٢. الجهاز البصري. ٣. وعاء العينة (خلية). ٤.وحدة قياس أشعة التألق (مقدر)



شكل رقم (٢٦) يوضح مكونات جهاز التألق الجزيئي

المصدر:

يستخدم مصباح زنيون أو مصباح الزئبق.

الجهاز البصري:

ـ مرشح ضوئي في حالة الفلورميتر

ـ منشور أو محزز حيود في حالة الاسبكتروفلورميتر.

وعاء العينة:

ـ خلايا اسطوانية أو مضلعة مصنوعة من الزجاج أوالكوارتز.

وحدة قياس الأشعة (المقدر):

ـ خلية ضوئية مضاعفة.

العوامل المؤثرة على شدة التألق:

١. التركيز:

تعتمد شدة التألق F على شدة الأشعة الممتصة، ويمكن حساب شدة الاشعة الممتصة من إعادة ترتيب قانون بير ـ لامبرت.

جزء الضوء النافذ $= \frac{I}{Io} = e^{-\varepsilon bc}$ ....١)

جزء الضوء الممتص $= \left(1 - \frac{I}{Io}\right) = 1 - e^{-\varepsilon bc}$ ....٢)

بإعادة ترتيب المعادلة ٢ أعلاه نحصل على:

$$I_o - I = I_o \left(1 - e^{-\varepsilon bc}\right)$$ .... ٣)

$I_o - I$ يعبر عن معدل الأشعة الممتصة.

و بما أن معدل الأشعة الممتصة تساوي شدة الانبعاث التألقي F.

$$\therefore F = \phi I_o \left(1 - e^{-\varepsilon bc}\right)$$ ....(4

علما بأن ϕ يمثل ثابت التناسب ويعبر عن كفاءة عملية التألق، أي الجزء من الأشعة الممتصة والذي بعث على هيئة تألق.

عند استعمال تراكيز عالية فإن قيمة εbc تكون عالية لذا العبارة $e^{-\varepsilon bc}$ يمكن إهمالها، وتصبح المعادلة رقم (٤) كما يلي:

$$F = \phi I_o$$ ....(5

وهذا يعني أن التألق ثابت في هذه الحالة ولا يعتمد على التركيز.

ـ أما عند التراكيز المخففة $c \le 10^{-5}$ M تصبح المعادلة ٤ وبطريقة تقريبية:

$$F = 2.303\,\phi\, I_o\, \varepsilon bc \quad \text{.........} (6$$

وحيث أن التألق ينبعث في جميع الاتجاهات ولكن المقاس يكون في إتجاه معين، لذا يضاف الثابت k إلى المعادلة رقم ٦ ليعبر عن جزء التألق المقاس.

$$F = k\,\phi\, Io(2.303\,\varepsilon bc) \quad \text{.........} (7$$

ونظرا لأن كل العوامل في المعادلة ثابتة ما عدا F و c لذا يمكن كتابة المعادلة بالصورة المبسطة.

$$F = k^{/}\, c \quad \text{.........} (8$$

يتضح من ذلك أن العلاقة بين c و F تشبه العلاقة بين c و A في قانون بير ـ لامبرت، لذا فإن رسم العلاقة بين F و c يعطي خطا مستقيما عندالتراكيز المخففة.

٢. تأثير المذيب:

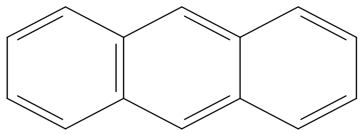
يلاحظ دائما انخفاض كفاءة التألق نتيجة لانتقال طاقة الإثارة من الجزيئات المثارة إلى جزيئات المذيب، والعوامل التي تؤدي إلى انخفاض تصادم الجزيئات المثارة مثل اللزوجة المرتفعة وانخفاض درجة الحرارة تعمل على زيادة كفاءة الانبعاث التألقي.

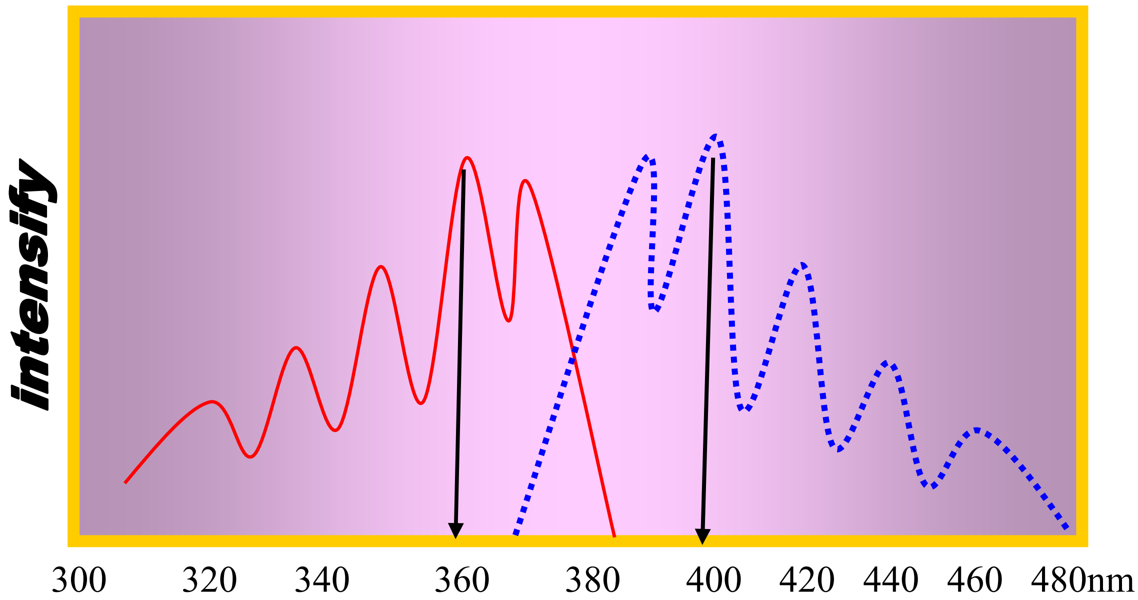
٣. ثأثير درجة الحرارة:

كفاءة الانبعاث التألقي تنخفض بارتفاع درجة الحرارة ويرجع ذلك إلى زيادة معدل التصادم مع جزيئات المذيب مما ينتج عنه انتقال طاقة الإثارة إلى جزيئات المذيب.

طيف التألق λ_{em} وطيف الإثارة λ_{ex}

يعتبر طيف التألق مميزاً للمادة، ونجد دائما أن طول موجة الإثارة أقصر من طول موجة التألق، ومثال ذلك طيف الإثارة والانبعاث لمادة الأنثراسين anthracene كما فى الشكل رقم(٢٧).





شكل رقم (٢٧) يوضح طيف الاثاره والانبعاث لمادة الأنثراسين

وللحصول على طيف الإثارة وطيف التألق، ننظر أولا إلى طيف الامتصاص، ونختار طول الموجة التي يكون عندها الامتصاص أعلى ما يمكن وبعد ذلك يثار المركب عند طول الموجة هذه، ثم نختار طول موجة الانبعاث والتي يكون عندها الانبعاث أعلى ما يمكن.

ـ لتعيين تركيز المادة، يثبت λ_{ex} و λ_{em} ويقاس الانبعاث للمحاليل القياسية وللمجهول.

مميزات التحليل التألقي:

١ . تعتبر طرق التألق (الإنبعاث) الجزيئي أكثر حساسية من طرق الامتصاص الجزيئي. في حالة طرق الامتصاص الجزيئي تقاس النسبة بين I_o و I ولهذا نجد أن الحساسية تعتمد على المقدرة في التفريق بين هاتين الشدتين. أما في طريقة التحليل التألقي فإننا نقيس الفرق بين صفر وعدد معين.

٢. في التحليل التألقي نجد أن العلاقة بين شدة التألق F والتركيز خطية عبر مجال واسع من التركيز، بينما المجال المقابل في طرق الامتصاص ضيق نسبياً.

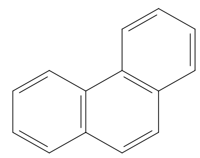
عيوب التحليل التألقي:

١. كثير من الشوائب تسبب إنطفاء التألق مما يؤثر على تحليل العنصر المراد تحليله. كما أن الدقة في التحليل التألقي ليست جيدة حيث يتراوح ما بين $2 \pm 10\%$.

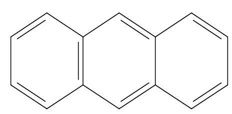
٢. تستخدم في التحليل التألقي تراكيز مخففة جداً ، وبما أن المحاليل المخففة ليست ثابتة أحياناً لذا قد تنشأ أخطاء نتيجة تأثير التفكك على قياسات التألق.

تطبيقات التحليل التألقي:

١. يعتبر تحليل المركبات الهيدروكربونية الأروماتية من أهم التطبيقات في هذا المجال، مثال ذلك تحليل خليط من مركبين متشابهين مثل:



فنانثرين



أنثراسين

وذلك بسبب اختلاف λ_{ex} و λ_{em} .

٢. تحليل المركبات الغير عضوية.

يمكن تحليل أيوني اليورانيل UO_2^{2+} والسيريوم Ce^{3+} مباشرة في درجة حرارة الغرفة دون اللجؤ لتكوين مركبات معقدة.

ولكن هنالك عناصر أخرى مثل الخارصين، النحاس والكالسيوم والألمنيوم لا يمكن تحليلها إلا بعد تكوين مركبات معقدة مع مركبات مثل ٨ - هيدروكس كوينولين.

الفصل الثالث: طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة تحت الحمراء
Infra – red Spectroscopy

المبدأ:

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة الكترونية (انتقال الكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء الى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء.

و ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في:

أ) طول الروابط الكيميائية.

ب) الزوايا بين هذه الروابط.

و تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:

أ) نوع الذرات

ب) طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء (المجموعات الوظيفية) وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية (تحليل نوعي) ولكن التعرف الكامل على عينة ما لا يمكن الوصول إليه إلا بمساندة طرق أخرى مثل طيف الكتلة mass spectroscopy وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الرنين النووي المغناطيسي N.M.R.

تقاس أطياف الأشعة تحت الحمراء عن طريق معرفة طول موجة الأشعة λ التي تمتصها مادة ما ويعتبر الميكرون وحدة قياس الطول الموجي.

كما ويمكن قياس هذه الأطياف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء، بالعدد الموجي cm^{-1}. العدد الموجي يعني عدد الموجات التي تقع في السم الواحد.

مناطق الأشعة تحت الحمراء:

الأشعة تحت الحمراء تشمل المنطقة من ١٤ ألف ←٢٠ عدد موجي (cm^{-1}) ويُقسم إلى ثلاث مناطق كما في الجدول رقم (٥).

جدول رقم (٥) يوضح مناطق الاشعه تحت الحمراء

العـــدد المـــوجي cm^{-1}	٦٥٠ – ٢٠	٤٠٠٠ -٦٥٠	١٤٠٠٠ – ٤٠٠٠
الطـــول المـــوجي μm	١٥– ٥٠٠	٢.٥ – ١٥	٠.٧٣ – ٢.٥

وتعتبر المنطقة الوسطى(٦٥٠- ٤٠٠٠) هـي المنطقـة المفيـدة لأن الكيميـائي يجد فيها كفايته من المعلومات الدالة على بنية معظم المركبات العضوية.

أنواع الحركات الاهتزازية:

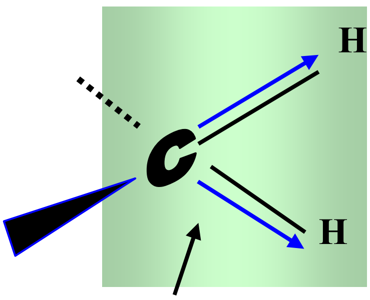
يمكن تقسيم الاهتزازات الى نوعين:

أ) اهتزازات الشد **stretching vibrations** :

ويشمل هذا التغير الدوري للمسافة بين الذرات على طول محور الرابطة كما فى الشكل رقم(٢٨)

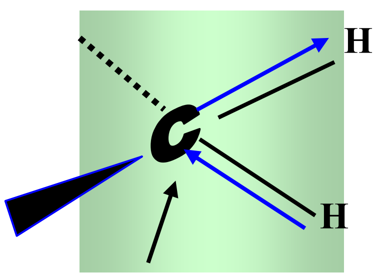
وتشمل:

- إهتزازات الشد المتناظرة.



$\approx 2853\ cm^{-1}$

- إهتزازات الشد غير المتناظرة:



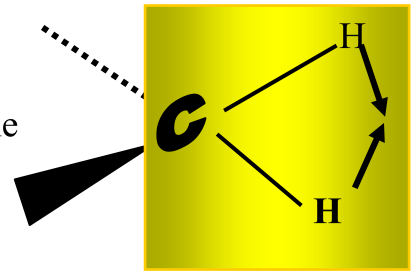
$\approx 2926\ cm^{-1}$

شكل رقم (٢٨) يوضح اهتزازات الشد المتناظره والغير متناظره

ب) اهتزازات الثني:

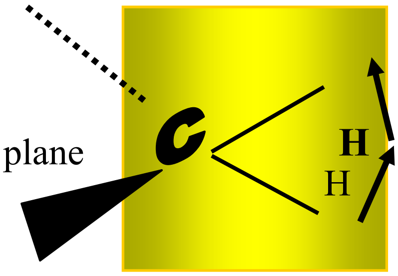
ويشمل هذا التغيير الدوري في الزاوية بين رابطتين كما فى الشكل رقم (٢٩) وتشمل:

- الاهتزازات المقصية:



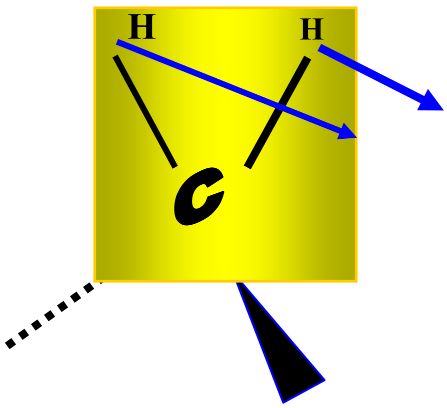
$\approx 1450\ cm^{-1}$ in plane

- الاهتزازات التأرجحية:



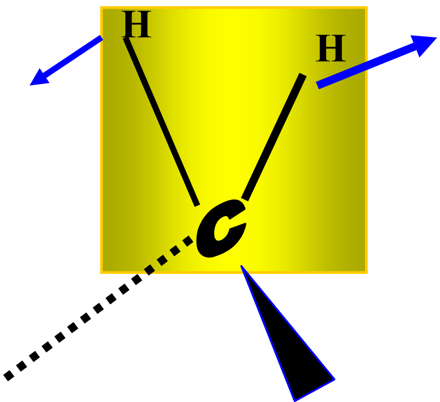
$\approx 750\ cm^{-1}$ in plane

- الاهتزازات المركبة:



≈ 1250

- الاهتزازات الالتوائية:



≈ 1250

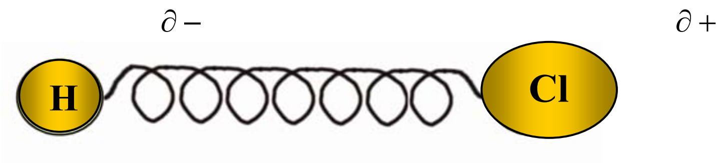
Out of plane

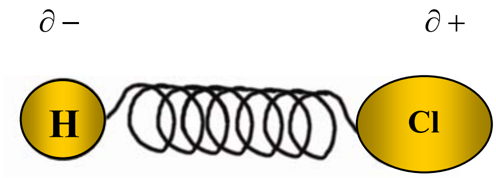
شكل رقم (٢٩) يوضح اهتزازات الثنى المختلفه

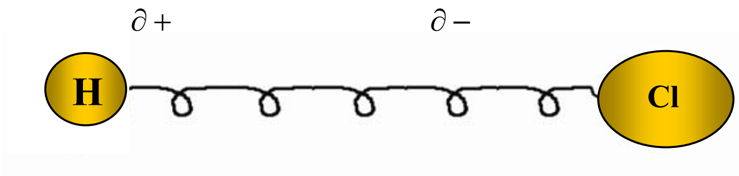
- يجب ملاحظة أن الطاقة اللازمة للشد أعلى من الطاقة اللازمة للثني.

شدة حزم الأشعة تحت الحمراء:

لنأخذ مثلاً جزيء HCl والذى ويمكن تمثيله بكرتين مرتبطين بسلك حلزوني.







شدة التردد يعتمد على:

١. نوع الروابط بين الذرات المكونة للجزيء.

٢. وزن الذرات المتضمنة في الجزئ.

ويجب ملاحظة أن المركبات العضوية تمتص الأشعة تحت الحمراء عندما يكون تردد اهتزازات روابط هذه الجزيئات مساوية لتردد الأشعة الساقطة.

كما وأن كل الجزيئات لا تمتص الأشعة تحت الحمراء، ولكي يتم الامتصاص يجب أن يكون هنالك تغير في قطبية الجزيء عند تغير طول الرابطة.

الجزيئات التالية لا تمتص الأشعة تحت الحمراء (أي أنها غير نشطة في هذا المجال) وهي:

مثلاً: H_2, Cl_2, N_2 , O_2

أما في حالة HCl: نجد أن الجزيء يشبه قطعة معناطيسية صغيرة جداً، لذا يعتبر نشط في هذا المجال وهذا هو الحال لجميع المركبات التي تمتص في هذا المجال.

المناطق المختلفة لامتصاصات الأشعة تحت الحمراء:

الجدول رقم(٦) يوضح المناطق التقريبية لامتصاص الروابط العامة والناتجة عن اهتزازات الشد.

جدول رقم (٦)

4000 (cm-1) 2500 2000 1800 1650 1550 650

O - H C - H N - H	$C \equiv C$ $C \equiv N$ X = C = Y (C, O, N. S)	روابط قليلة جداً	C = O	C = N C = C N = O	C – Cl C – O C - N C - C N = O

المنطقة 1500- 700 تسمى منطقة البصمة finger print في هذه المنطقة فإن أي تغيير بسيط في تركيب الجزيء يؤدي إلى تغيير واضح في عدد ومواقع الامتصاص لذلك تسمى هذه المنطقة بمنطقة البصمة.

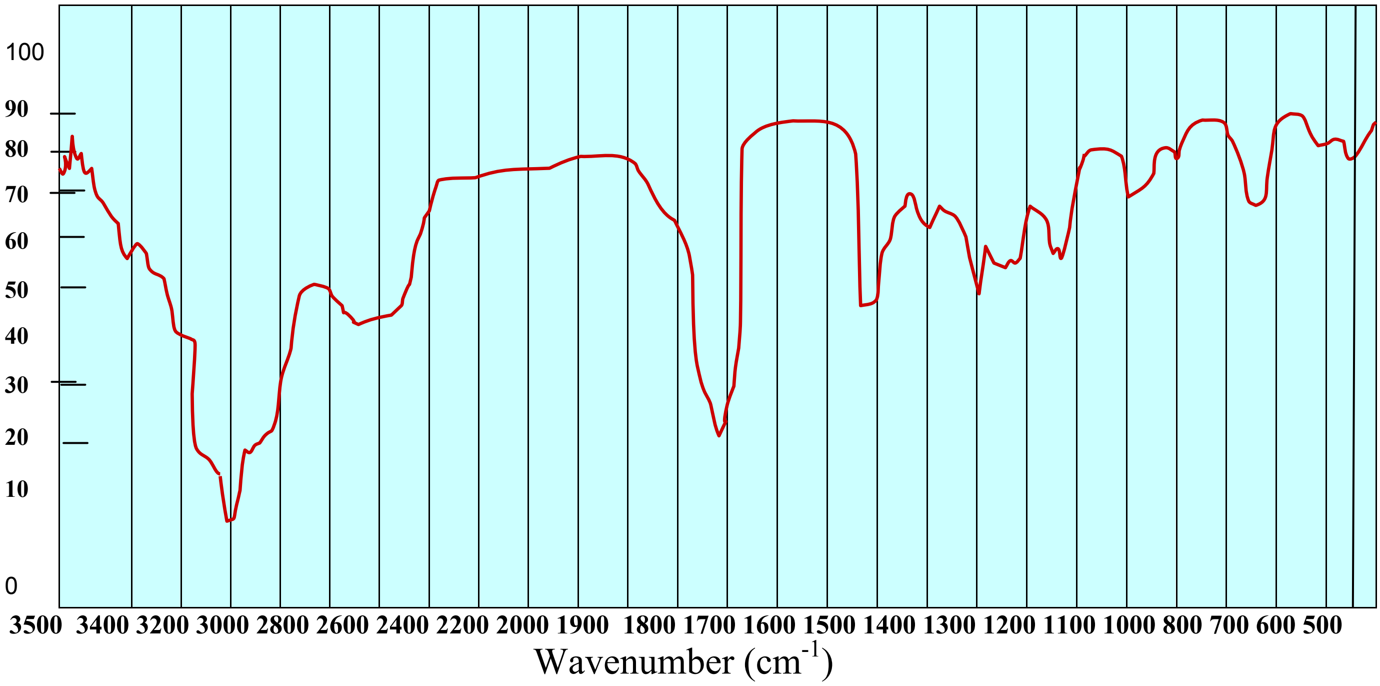
مثال ذلك: إن اهتزاز الشد الخاصة بالرابطة H- O يعطي امتصاص عند ٣٦٥٠ ـ٣٥٨٤ فظهور امتصاص آخر عند١٥٠٠ ـ ١٠٠٠ والخاصة بـ C-O- يوضح أن مجموعة O-H تحت الاختبار توجد إما في كحول أو فينول.

ويحتاج الكيميائي بعد تحليل الماده فى مجال الأشعة تحت الحمراء الرجوع للجدول رقم (٧) للتعرف على المجاميع الوظيفية عن طريق دراسة مواقع الامتصاص للروابط الأساسية.

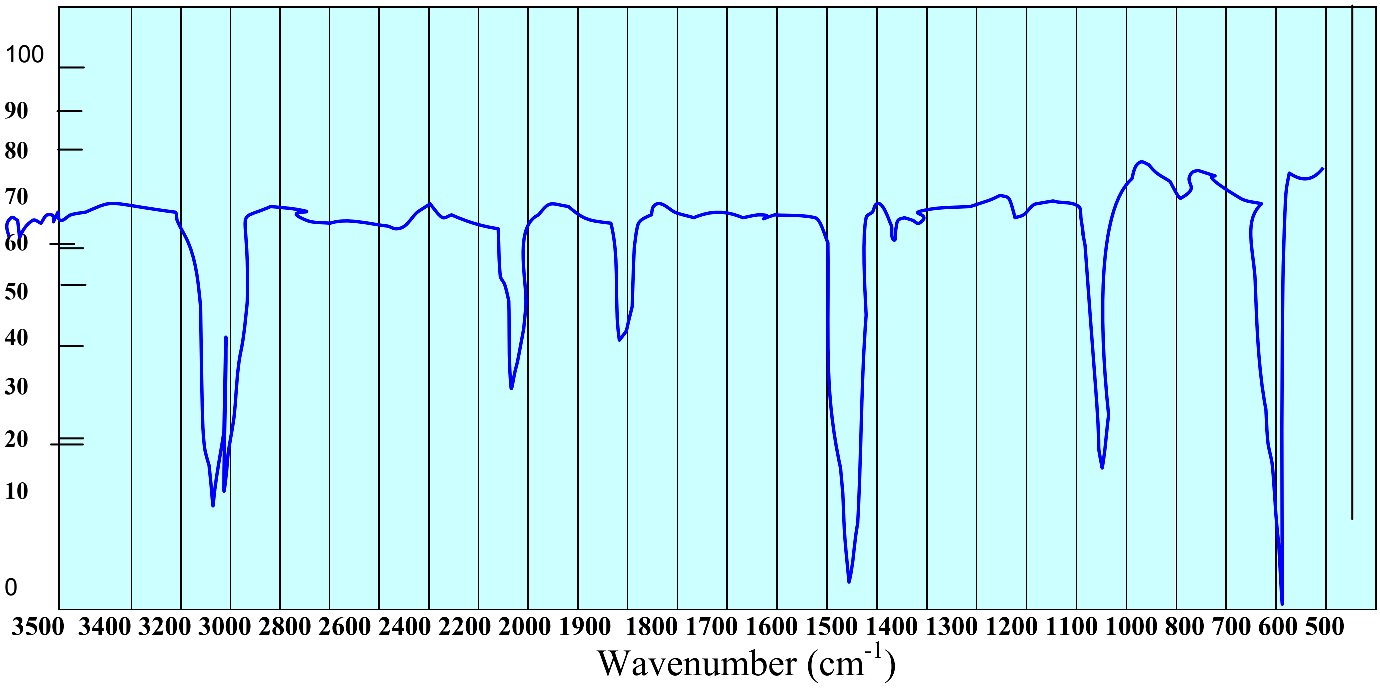
جدول رقم (٧) يوضح مناطق الامتصاص لبعض المجاميع الوظيفيه

نوع الرابطة	مواقع الامتصاص عدد موجي cm^{-1}
C – H الكانات ألكينات (شد) المركبات الأروماتية (شد) الكاينات الدهيد	٢٨٥٠ – ٣٠٠٠ ٣٠٠٠ – ٣١٠٠ ٣٠٥٠ – ٣١٥٠ ٣٣٠٠ ٢٨٠٠ – ٢٩٠٠ ٢٧٠٠ - ٢٨٠٠
C = C الكينات مركبات أروماتية	١٦٠٠ – ١٦٨٠ ١٤٧٥ و ١٦٠٠
C ≡ C الكاينات	٢١٠٠ – ٢٢٥٠
C = O الدهيد كيتون احماض كربوكسيلية إستر أميد انهيدريد كلوريد الحمض	١٧٢٠ – ١٧٤٠ ١٧٠٥ – ١٧٢٥ ١٧٠٠ – ١٧٢٥ ١٧٣٠ – ١٧٥٠ ١٦٤٠ – ١٦٧٠ ١٦٧٠ و ١٨١٠ ١٨٠٠
C - O كحولات ، ايثرات استرات، احماض كروبوكسلية وأنهيدريدات	١٠٠٠ - ١٣٠٠
O - H كحولات ـ فنيولات حرة مرتبط برابطة هيدروجينية أحماض كربوكسيلية	٣٦٠٠ – ٣٦٥٠ ٣٢٠٠ – ٣٥٠٠ ٢٤٠٠ – ٣٤٠٠
N – H الامينات الاولية والثانوية والاميدات	٣٠٠ - ٣٥٠٠
C – N امينات	١٠٠٠ – ٣٥٠
C = N الكزيمات إمينات	١٦٤٠ – ١٦٩٠
C ≡N نتريلات	٢٢٤٠ – ٢٢٦٠
N = O نايترو	١٣٥٠ - ١٥٥٠
C - x = فلوريد = كلوريد = برومید وبوديد	١٠٠٠ – ١٤٠٠ ٦٠٠ – ٨٠٠ أقل من ٦٦٧

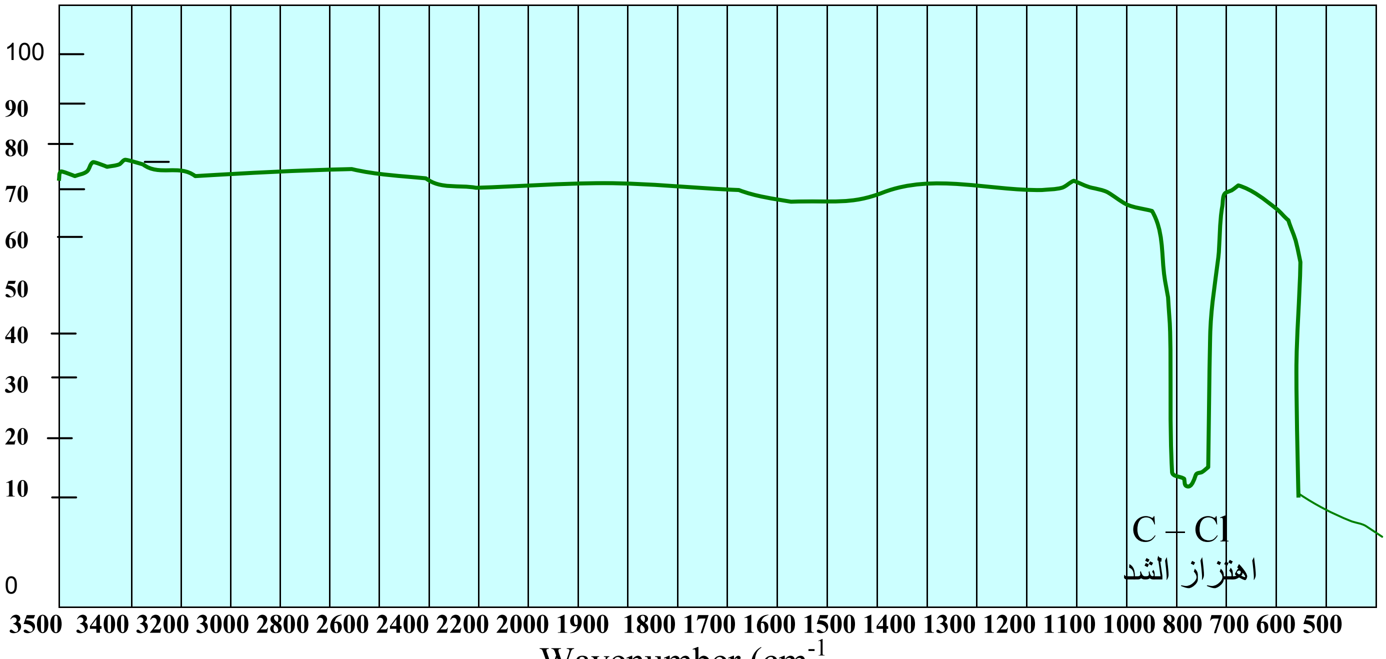
الشكل رقم ٣٠ و ٣١ و ٣٢ يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمركبات حمض الخليك والبنزين ورابع كلوريد الكربون على التوالي.



شكل رقم (٣٠) طيف حمض الخليك



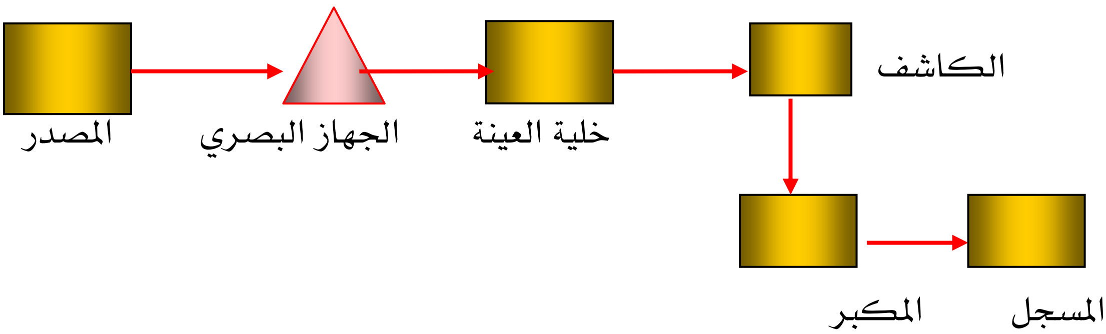
شكل رقم (٣١) طيف البنزين



شكل رقم (٣٢) طيف رابع كلوريد الكربون

مكونات جهاز الأشعة تحت الحمراء:

يتكون هذا الجهاز كما هو موضح فى الشكل رقم (٣٣).



شكل رقم (٣٣) يوضح مكونات جهاز الاشعه تحت الحمراء

المصدر:

هنالك أنواع عديدة منها ، مصباح نيرنست المتوهج ومصباح جلوبر المتوهج.

فمثلا : مصباح نيرنست ، عبارة عن خليط أكاسيد بعض العناصر الأرضية النادرة والتي تسخن كهربائيا الى درجة حرارة تصل الى حوالي 1800^oC. عند هذه الدرجة المرتفعة يبث هذا المصدر أشعة تحت الحمراء.

الجهاز البصري وخلايا العينة:

بما أن الزجاج يمتص في هذا المجال لذا لا يمكن استخدامه وعليه فإن النوافذ الضوئية وخلية العينة والمنشور يجب ان تصنع من مادة بلورية كأملاح الهاليدات.

الجدول رقم(٨) يوضح عدداً من المواد التي تنفذ الأشعة تحت الحمراء:

المـــادة	مجال أطوال الموجات النافذة (μm)
السليكا	٠,١٦ ـ٤,٠
فلوريد الليثيوم	٠,١٣ ـ٩,٠
فلوريد الكالسيوم	٠,١٣ ـ ١٢,٠
كلوريد الصوديوم	٠,٢ ـ ٢٥,٠
بروميد البوتاسيوم	٠,٢٥ ـ ٤٠,٠

وبما أن عددا من المواد أعلاه تذوب في الماء لذا يجب أن تكون أجزاء الجهاز المصنوعة من هذه المواد محمية بصورة كاملة من الرطوبة الخارجية.

ومن الواضح أنه لا يمكن استعمال المحاليل المائية في خلايا العينات لذا من الضروري حفظ هذه الخلايا في مجفف في حالة عدم استعمالها.

المقدر (الكاشف):

أكثر الكواشف استعمالا في جهاز الأشعة تحت الحمراء هي:

- مقياس الطاقة الحرارية
- المقاوم الحراري.
- المزدوج الحراري
- كشاف جولي.

كاشف المزدوج الحراري:

يصنع هذا من سلكين معدنيين مختلفين متصلين عند طرفيهما ، فإذا أصبحت إحدى نقطتي الاتصال أكثر حرارة (تسمى نقطة الاتصال الحارة) من نقطة الاتصال الأخرى (تسمى نقطة الاتصال الباردة) فإنه سيحدث فرق جهد بسيط بين نقطتي الاتصال.

وفي جهاز الأشعة تحت الحمراء تُعزل نقطة الاتصال الباردة لتبقى عند درجة حرارة ثابتة بينما تعرض نقطة الاتصال الحارة للاشعة تحت الحمراء المراد قياس شدتها. ∴ فرق الجهدالناتج في السلك يعتمد على الفرق بين درجة حرارة نقطتي الاتصال الذي يتناسب مع شدة الأشعة الساقطة على نقطة الاتصال الحارة.

تجهيز العينات:

يستعمل طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للتعرف على المركبات في حالتها الصلبة والسائلة والغازية. ومن الطبيعي التعامل مع كل حالة بطرق مناسبة.

١. عينة سائلة:

الطريقة المتبعة في هذه الحالة بسيطة تقوم على أخذ نقطة صغيرة من السائل ووضعها على قرص من كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص آخر فوق هذه النقطة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق، ثم يثبت القرصان على حامل معدني ويوضع في مسار الاشعة.

٢. عينة صلبة:

أ- طريقة المحلول:

تتم إذابة المادة الصلبة بمذيب مناسب والمذيب المستخدم يجب أن يكون شفافا لكن لا يوجد في الواقع أي مذيب يحقق هذا الشرط ولهذا فإن الأجهزة المستخدمة مصممة بنظام ثنائي الحزمة ويقوم الجهاز بطريقة الكترونية بطرح امتصاص المذيب من الطيف وأكثر المذيبات استخداماً هو رابع كلوريد الكربون وكبريتيد الكربون.

ب- طريق المعلق:

في هذه الطريقة يُسحق مقدار معين من المادة مع قطرة زيت معدني (زيت البرافين) ثم يوضع المعلق بين القرصين كما في حالة السائل.

ج- طريقة أقراص KBr:

تسحق كمية من المادة (١ ـ ٢ ملجم) مع مادة KBr (١٠٠ ـ ٤٠٠ملجم) ثم يحول المسحوق على هيئة قرص بمكبس خاص ويثبت القرص الناتج في حامل خاص ويوضع في مسار الأشعة.

٣. عينة غازية:

يستخدم لهذا خلايا خاصة محكمة السد على هيئة أنبوب زجاجي مزودة بنوافذ من مادة كلوريد الصوديوم أو بروميد الصوديوم.

امتحان ذاتي رقم (١)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

١. على ماذا تعتمد طرق التحليل الطيفي الجزيئي في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟

٢. على ماذا ينص قانون لامبرت؟

٣. أحسب امتصاص محلول إذا عرفت ان النسبة المئوية للنفاذية يساوي 50 %؟

٤. أذكر فقط أسباب الحيود عن قانون بير_ لامبرت؟

٥. أذكر أكثر الكواشف استخداماً في أجهزة الأشعة المرئية وفوق البنفسيجية والتألق الجزيئي؟

٦. كيف تحدد تركيز المجهول بطريقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؟

٧. ما الشروط الواجب توافرها في الكاشف الطيفي مع ذكر مثال لأحد تطبيقات الكاشف الطيفي.

٨. أحسب نقاوة عينة تجارية من مادة ما إذا كان تركيزه 10^{-3} وامتصاصه 0.380 علماً بأن معامل الامتصاص المولاري لعينة نقية من نفس المادة يساوي385؟

٩. عرف الضيائية؟

١٠.أذكر أمثلة لجزيئات تمتص في مجال الأشعة تحت الحمراء وأخرى لا تمتص؟

امتحان ذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

أختر الاجابة الصحيحة:

١. الضيائية هي الظاهرة التي تفقد فيها طاقة الإثارة في صورة:

أ/ حرارة　　　　ب/ انبعاث طاقة إشعاعية

٢. التألق يعتبر نوع من أنواع الضيائية والتي:

أ/ يحدث بها الانبعاث بسرعة عالية　　　　ب/ يحدث بها الانبعاث ببطء

٣. الحالة المفردة يكون دوران كل الالكترونات المثارة فيها:

أ/ متزاوج　　　　ب/ غير متزاوج

٤. عند استعمال تراكيز مخففه تكون العلاقة بين F (التألق) و c (التركيز) كالآتي:

أ/ $F=k'c$　　　　ب/ $F=\Phi c$

٥. كفاءة الانبعاث التألقي تنخفض بـ:

أ/ ارتفاع درجة الحرارة　　　　ب/ انخفاض درجة الحرارة.

٦. طول موجة الإثارة في التالق الجزيئي دائما:

أ/ أطول من طول موجة التألق　　　　ب/ أقصر من طول موجة التألق.

٧. أغلب المركبات التي تمتص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية هي التي تحتوي على روابط:

أ/ أحادية مشبعة　　　　ب/ مضاعفة.

٨. الامتصاص يساوي:

أ/ $2\text{-}\log\%T$　　　　ب/ $\log\%T - 2$

٩. في جهاز الأشعة المرئية يستخدم:

أ/ التنجستون كمصدر　　　　ب/ الديوتيريوم كمصدر.

١٠. إهتزازات الثني في مجال الأشعة تحت الحمراء يشمل التغير الدوري في:

أ/ المسافة بين الذرات على طول محور الرابطة　　ب/ الزاوية بين رابطتين.

امتحان ذاتي رقم (٣)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي:

ضع علامة (√) للعبارة الصحيحة وعلامة (X) للعبارة الخاطئة.

١. إذا بدت المادة بيضاء فإنها عكست او نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي ( ).
٢. طبيعة وطريقة ترتيب الالكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن امكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي ( ).
٣. قانون بير ينص على أنه في حالة مرور ضوء آحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية ( ).
٤. منطقة البصمة في طيف الأشعة تحت الحمراء هي التي تقع ما بين 3000 – 2500 ( ).
٥. طريقة المعلق تصلح لتحضير العينات الصلبة للتحليل في مجال الأشعة تحت الحمراء ( ).
٦. الوميض يعتبر نوع من أنواع الضيائية والتي يحدث بها الانبعاث ببطء ( ).
٧. الكاشف (المقدر) يكون بزاوية ١٨٠ درجه مع المصدر في جهاز التألق الجزيئي ( ).
٨. يمكن تحليل أيون السيريوم بطريقة مباشرة (أي بدون تكوين مركب معقد) بجهازالتألق الجزيئي ( ).

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. يعتمد على امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية بواسطة جزيئات المادة.

٢. ينص على انه في حالة مرور ضوء آحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية المحتوية على العينة.

٣. $A = 2\text{-log } \%T = 2\text{-log } 50 = 0.3$

٤.

- ظروف التجربة مثل درجة الحرارة والمذيب.
- اخطاء آلية
- تأثير الرقم الهيدروجيني وتأثير تركيز المادة (حيود كيميائي).

٥. كاشف الخلية الضوئية المضاعفة.

٦. يتم تحديد تركيز المجهول بمقارنة امتصاصه بمحلول قياسي واحد أو عدة محاليل قياسية (منحنى التعيير القياسي) أو طريقة الإضافة القياسية.

٧. الشروط هي: الانتقائية و الحساسية العالية واللون الناتج يجب ان يكون ثابتاً على الأقل لمدة نصف ساعة و ان يكون التفاعل مع المادة المراد تحليلها كمياً وسريعاً وأن تكون العلاقة خطية بين الامتصاص واللون الناتج. المثال هو داي ثايازون مع الرصاص.

٨. أولا نحسب معامل الامتصاص المولاري للعينة التجارية:

$$\varepsilon = \frac{A}{c} = \frac{0.380}{10^{-3}} = 380$$

إذاً نقاوة العينة تساوي:

$$\% = 380/385 \text{ x}100 = 98.7\%$$

٩. الضيائية هي الظاهرة التي تفقد فيها طاقة الإثارة لبعض المواد في صورة انبعاث طاقة اشعاعية.

١٠. الجزيئات التي تمتص مثل الأستيون وHCl والتي لا تمتص مثل N_2 و H_2.

اجابة امتحان ذاتي رقم (٢)

١. (ب) انبعاث طاقة إشعاعية.

٢. (أ)يحدث بها الانبعاث بسرعة عالية.

٣. (أ) متزاوج.

٤. (أ). F=k'c.

٥. (أ)ارتفاع درجة الحراره.

٦. (ب) أقصر من طول موجة التألق.

٧. (ب) روابط مضاعفة.

٨. (أ)T %2-log

٩. (أ) التنجستون.

١٠. (ب) الزاوية بين رابطتين.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. إذا بدت المادة بيضاء فإنها عكست او نفذت كل ألوان الضوء المرئي بالتساوي (√).

٢. طبيعة وطريقة ترتيب الالكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن امكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق النفسجي (√).

٣. قانون بير ينص على أنه في حالة مرور ضوء آحادي الموجة خلال محلول ذو تركيز ثابت فإن الامتصاص يتناسب طردياً مع عرض الخلية (X).

٤. منطقة البصمة في طيف الأشعة تحت الحمراء هي التي تقع ما بين 3000 – 2500 (X).

٥. طريقة المعلق تصلح لتحضير العينات الصلبة للتحليل في مجال الأشعة تحت الحمراء (√).

٦. الوميض يعتبر نوع من الضيائية والتي يحدث بها الانبعاث ببطء (√).

٧. الكاشف (المقدر) يكون بزاوية ١٨٠ درجه مع المصدر في جهاز التألق الجزيئي (X).

٨. يمكن تحليل أيون السيريوم بطريقة مباشرة (أي بدون تكوين مركب معقد) بجهازالتألق الجزيئى (√).

طرق التحليل الطيفي

التحليل الطيفي الذري

الجدارة:

معرفة المبادئ الأساسية والمكونات الرئيسية لأجهزة التحليل الطيفي الذري والتطبيقات المختلفة.

الاهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لديك القدرة على:

١. معرفة المبادئ الأساسية لأجهزة التحليل الطيفي الذري.
٢. وصف مكونات الاجزاء الرئيسية لهذه الأجهزة.
٣. تحديد إمكانية كل طريقة في تحليل العينات المختلفة.
٤. الاستفادة من الامكانيات العالية لأجهزة التحليل الطيفي الذري في تحليل العينات في المختبر.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب الى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥٪

الوقت المتوقع:

١٠ ساعات

الوسائل المساعدة

١. سبورة
٢. أقلام متعددة الألوان
٣. عارض ضوئي
٤. عارض بيانات

متطلبات الجدارة:

اجتياز الوحدة الثانية.

الفصل الاول : الانبعاث الذري اللهبي Flame Photometer

مقدمة :

تقنية الانبعاث الذري اللهبي يمثل امتداداً لاختبار اللهب (تحليل نوعي لعناصر الصوديوم والبوتاسيوم) ولكن تحت ظروف محكمة ليستفاد منه في التحليل الكمي. ويعرف الجهاز بصورة عامة بمطياف الانبعاث باللهب.

هذه التقنية شائعة الاستعمال لدى الكيميائيين الذين يعملون في مجال التحاليل الطبية والمياه ومستخلصات الأغذية والتربة.

وتمتاز اجهزة الانبعاث بسهولة تشغيلها وتستخدم بكثرة في تقدير عناصر الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم والكالسيوم والماغنسيوم وذلك لسهولة إثارة هذه العناصر بواسطة طاقة اللهب.

المبدأ :

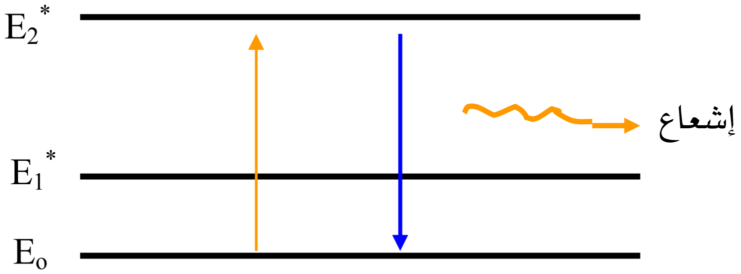
عند تمرير العينة في شكل رذاذ عن طريق المرشة إلى داخل اللهب تحدث الخطوات التالية بتتابع سريع.

- تَبخُر المذيب أو احتراقه مخلفاً جسيمات صلبة من المركبات المذابة في المحلول.
- تتبخر أو تنصهر الجسيمات الصلبة وتتحول جزئياً إلى ذرات مستقرة في الحالة الغازية كما يلي:

$$MgCl_{2(s)} \rightarrow \mathrm{MgCl}_{2(g)} \rightarrow \mathrm{Mg}_{(g)} + \mathrm{Cl}_{(g)}$$

- يُثار جزء قليل جداً من هذه الذرات الحرة المستقرة بواسطة الطاقة الحرارية ولأنها غير مستقرة فإنها تعود بسرعة إلى حالة الاستقرار بفقد طاقتها المكتسبة على هيئة انبعاث أشعة مرئية أو فوق بنفسجية مميزة لكل عنصر كما فى الشكل رقم (٣٤):

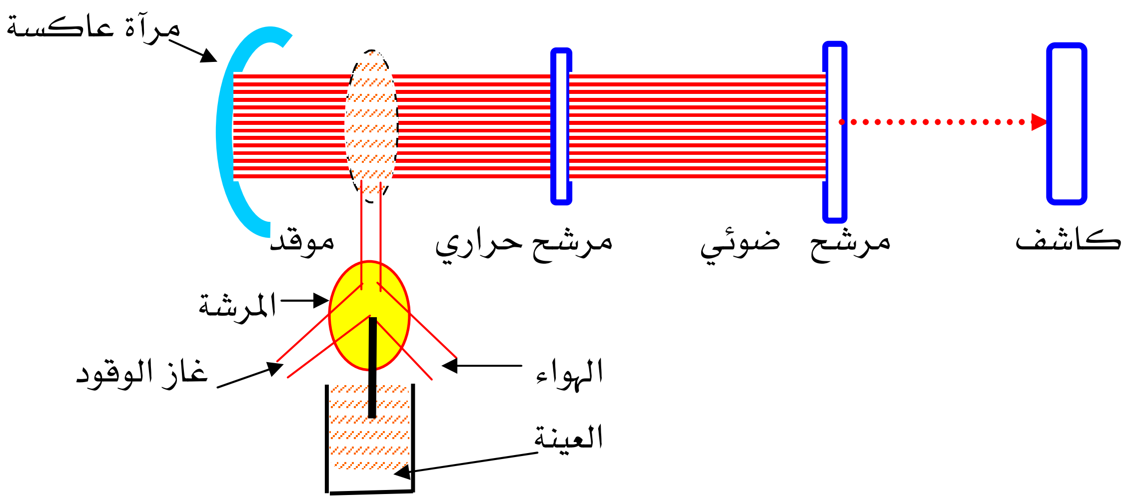
$$Mg_{(g)} \rightarrow \mathrm{Mg}_{g}^{*} \rightarrow \mathrm{Mg}_{(g)} + h\nu$$



شكل رقم (٣٤) يوضح كيفية الاثاره والإنبعاث

شدة الأشعة المنبعثة تتناسب طرديا مع عدد الذرات وبالتالي مع التركيز (تحليل كمي).

الجهاز المستخدم ومكوناته :



الشكل رقم (٣٥) يوضح مكونات جهاز الانبعاث الذري

يتكون الجهاز من الوحدات الرئيسية التالية:

- منظم لضغط الغاز.
- المرشة.
- اللهب والمواقد.
- الجهاز البصري.
- المقدر (الكاشف).

١. **منظم ضغط الغاز:**

للحصول على خصائص اللهب المناسبة للتحليل يجب خلط الغازات وتغذيتها للموقد بنسب صحيحة وبمعدل سريان ثابت و يتم الحصول على هذا بمساعدة صمامات ومنظمات الضغط ومقياس السريان.

٢. **المرشة:**

الغرض منها إدخال العينة الى اللهب بمعدل ثابت ومتطابق ويجب أن تكون ذات مقاومة للصدأ وسهلة التنظيف.

٣. **اللهب والمواقد:**

أ) اللهب

يستخدم اللهب في هذه الحالة لـ:

- تحويل العينة من الصورة السائلة الى الصورة الغازية.
- تفكيك المادة وتحويلها إلى ذرات حرة مستقرة.

- تحويل الذرات المستقرة إلى ذرات مثارة.

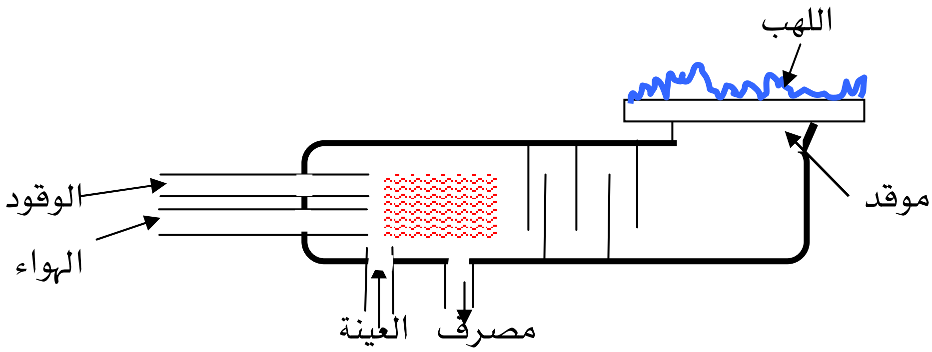
من السمات المطلوبة للهب الثباتية، أي إعطاء نتائج متطابقة للتركيز المعين. يعتمد نوع اللهب على نوع الغازات. ويتكون اللهب من خليط غازين أحدهما غاز الوقود مثل الهيدروجين أو الاستيلين والثاني يدعى الغاز المؤكسد مثل الهواء أو الاوكسجين أو أكسيد النيتروز، أما درجة حرارة اللهب فتعتمد على نوع ونسبة الغاز المؤكسد وغاز الوقود المستخدم.

(ب) المواقد:

يجب أن تكون ذات لهب ثابت ومتطابق (أي غير متغير) ويجب أن يكون هنالك حاجز واقي للموقد لحماية اللهب من التيار الهوائي و هنالك نوعان للمواقد وهما:

- الموقد ذو الاختلاط المبكر:

يفضل استخدام هذا النوع شكل رقم (٣٦) مع الامتصاص الذري وذلك لإمكانية التحكم في طول اللهب وبالتالي طول مسار الأشعة الآتية من مصدر مصباح كاثود المجوف كما سيأتي تفصيل ذلك لاحقا، ويتميز هذا النوع باللهب الهادئ وبقلة الأشعة المنبعثة من خلفية اللهب. في هذا النوع من المواقد يتم اختلاط العينة مع غاز الوقود والغاز المؤكسد قبل الوصول الى قاعدة اللهب.

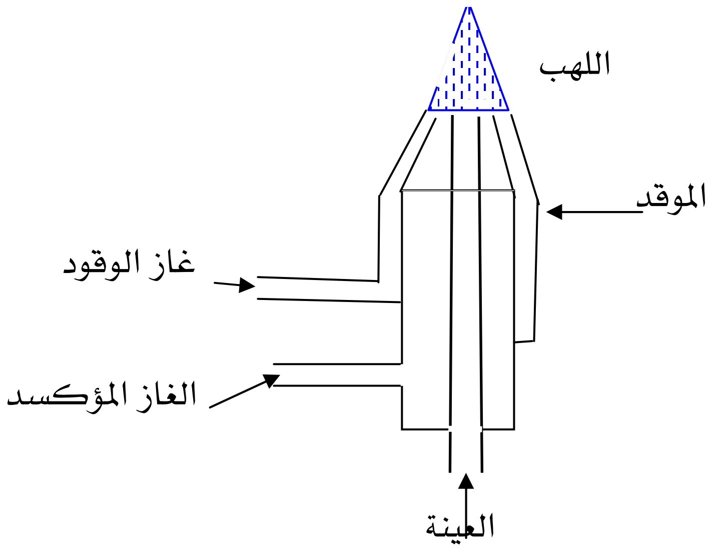


شكل رقم (٣٦) يوضح الموقد ذو الاختلاط المبكر

العيب الرئيسي في هذا الموقد هو احتمال أن يدخل اللهب إلى داخل أنبوب الموقد مما يسبب انفجار الموقد، لتلافي ذلك يجب أن يكون هنالك كمية من الماء دائماً أسفل الموقد مباشرة، كما يجب فتح الغاز المؤكسد أولاً عند إشعال اللهب وقفل غاز الوقود أولا عند الاطفاء.

- الموقد ذو الاختلاط المتأخر:

في هذا النوع شكل رقم (٣٧) يمر كل من العينة وغاز الوقود والغاز المؤكسد من خلال ممرات مختلفة ويتم الاختلاط فقط عند قاعدة اللهب ويكون شكل اللهب في شكل دائري ويصلح هذا النوع لجهاز الانبعاث الذري.



شكل رقم (٣٧) يوضح الموقد ذو الاختلاط المتأخر

٤. وحدة فصل الأطوال الموجية (الجهاز البصري):

الغرض من هذا هو فصل أشعة الانبعاث للمادة المراد تحليلها من أشعة مختلف الذرات المثارة الموجودة في اللهب وتوجيهها إلى الكاشف، وهناك نوعان من الجهاز البصري هما:

i) مرشح ضوئي (فلتر) :Filter

هذا النوع استخدامه محدود للعناصر التي تعطي طيف بسيط مثل عناصر الصوديوم والبوتاسيوم ويسمى الجهاز في هذه الحالة flame photmeter.

ii) منشور أو محززة الحيود:

هذا النوع له قوه تفريقية عالية ويسمى الجهاز فى هذه الحالة flame spectrophotomer

٥. وحدة قياس الأشعة (الكاشف):

يقوم الكاشف بتحويل الطاقة الضوئية الى طاقة كهربائية ويستفاد من هذه الطاقة الكهربائية في تسجيل شدة الانبعاث الناتج.

وهنالك أنواع عديدة من هذه الكواشف منها، خلية الطبقة الحاجزة والخلية الضوئية والخلية الضوئية المضاعفة (لمزيد من المعلومات راجع الوحدة الثانية، الفصل الاول).

العوامل التي تؤثر على شدة الاشعة:

هنالك عدة عوامل تؤثر على شدة الأشعة المنبعثة من الذرات المثارة منها:

أ. حرار اللهب.

لابد من وجود طاقة حرارية كافية للارتقاء بالإلكترونات من مستوى الاستقرار الى مستوى الإثارة إلا أن درجة حرارة اللهب العالية جداً قد يؤدي إلى ظاهرة التأين مما يؤثر على شدة الأشعة المنبعثة (تأثير سلبي).

$$Na_{(g)} \rightarrow \mathrm{Na}^{+}_{(g)} + \mathrm{e}$$

ب. استعمال المذيبات العضوية:

المذيبات العضوية أو خليط مذيبات عضوية / ماء بدلاً من الماء فقط تزيد من الحساسية للأسباب التالية:

- أثر تبريد درجة حرارة اللهب اقل من الماء.
- المذيبات العضوية تعطي قطرات صغيرة مما يؤدي الى تبخر سريع للمذيب وبالتالى سرعة تحول العنصر المراد تحليله الى ذرات حرة.
- المذيبات العضوية ML_x، الليجند = L يحترق بسرعة تاركاً M (العنصر) كذرات حرة وبالتالي زيادة فى الحساسية. أما في حالة $\left(M\left(H_2O\right)_X\right)$ نجد أن جزيئات الماء يكوّن أوكسيد أو هيدروكسيد العنصر والذي يصعب حرقه في درجات حرارة اللهب مما يؤدي إلى تكوُن عدد قليل من الذرات مما يؤثر سلباً على الحساسية.

ج. تأثير الآنيونات:

تقل الحساسية دائماً عند وجود تراكيز عالية من الأحماض وأملاحها وبالأخص الأحماض المؤكسدة وذلك لتكوين مركبات ذات درجة انصهار عالية وهذا يقود إلى:

تحويل وترقي أقل للذرات الحرة ويمكن تفادي هذا باستعمال عوامل وقاية وتحرر مثل الليجندات (إدتا مثلاً) للتأكد من أن المادة تصل إلى اللهب في شكل مواد متطايرة.

تحضير العينة والمحاليل القياسية:

- يتم ذوبان العينات الغير عضوية في الأحماض أو المذيبات المناسبة ثم يتم تخفيفها وتزداد الحساسية عندما يحتوي المحلول المخفف على أكثر من 80% من بعض المذيبات العضوية مثل الميثانول.
- العينات العضوية يتم ذوبانها أو تخفيفها بمذيبات عضوية مناسبة.

- العينات البايولوجية يتم تفكيكها بالحرق أو بمعالجتها بالأحماض المؤكسده.

التحليل الكمي:

يمكن اتباع الخطوات التالية لإيجاد تركيز المادة المراد تحليلها.

- يستخدم المحلول الخالي blank solution لتصفير (zero)الجهاز.
- يستخدم المحلول ذو التركيز الأعلى من سلسلة المحاليل القياسية لضبط حساسية الكاشف اولا ثم يتم الحصول على أعلى قراءة ممكنة عن طريق ضبط درجة حرارة اللهب بتغيير نسبة غاز الوقود إلى الغاز المؤكسد.
- يتم أخذ قراءة المحاليل القياسية الأخرى والمجهول في نفس ظروف التجربة.
- يرسم منحنى تدريج قياسي ومنه يتم إيجاد تركيز المجهول. كما ويمكن إيجاد تركيز المجهول بطريقة الإضافة القياسية.

التطبيقات:

تستخدم هذه التقنية بصفة عامة لتحليل العناصر السهلة الإثارة مثل الصوديوم والبوتاسيوم والليثيوم في المياه ومستخلصات التربة والأغذية وفي ا لتحاليل الطبية.

كما ويمكن تحليل عناصر الفلزات الأرضية النادرة في مخاليطها دون الحاجة الى فصلها.

الفصل الثاني : الانبعاث الذري في البلازما

تعتبر تقنية إثارة ذرات العناصر باستخدم لهب مولد كهربائياً (بلازما) من التقنيات الحديثة ولها الكثير من المزايا على تقنية الانبعاث الذري اللهبي. ويمكن تعريف البلازما بأنه خليط من غازات يحتوي على تراكيز عاليه من الكاتيونات والالكترونات والذي يمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء. فمثلا في حالة بلازما الأرجون والذي يستخدم في تقنية الانبعاث نجد أن أيونات الأرجون والالكترونات هي المسؤولة عن التوصيل الكهربائي وتشارك في ذلك أيضاً كاتيونات العينة المراد تحليلها.

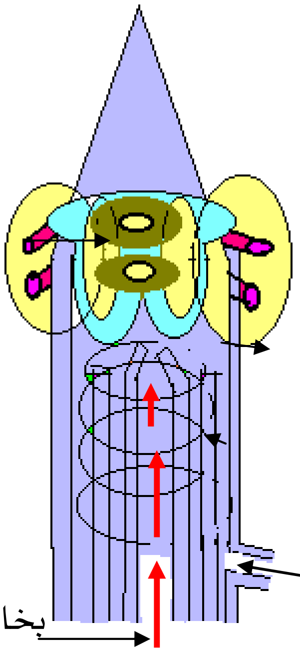
بمجرد تكون أيونات الأرجون في البلازما فإنها تمتص قدر كبير من الطاقة من مصدر خارجي للحفاظ على درجة حرارة عالية والتي يحدث فيها المزيد من التأين للحصول على بلازما ثابتة بدرجة حرارة في حدود 10000K.

هنالك ثلاثة مصادر للطاقة تستخدم في بلازما الأرجون أحدهما مصدر كهربائي بتيار مستمر بمقدوره الحفاظ على تيار محدد على أقطاب مغموسة في بلازما الأرجون، أما المصدرين الثاني والثالث وهما مولدا ترددات الراديو والمايكرويف على التوالي ويمر من خلالهما غاز الارجون.

المصدر :

يتكون المصدر من ثلاثة أنابيب من الكوارتز متحدة المركز كما في الشكل رقم (٣٨) والذي يمر من خلاله تيار من غاز الأرجون بمعدل سريان ما بين 17-11 لتر / دقيقة.ويحيط بقمة الأنبوب الأكبر (يبرد مائيا) ملف موصل بمولد ذو تردد عالي high frequency generator.

يبدأ تأين غاز الأرجون بوضع شعلة في مساره، الأيونات والإلكترونات الناتجة تتفاعل مع المجال المغناطيسي الناتج من الملف الحاث. هذا التفاعل يتسبب في مرور الأيونات والالكترونات في الممرات الحلقية المغلفة وينتج عن هذا ما يعرف بالحرارة الأومي بسبب المقاومة لهذا التحرك.



شكل رقم (٣٨) مصدر البلازما

حقن العينة:

يمرر محلول العينة إلى البلازما الساخنة في قمة الأنابيب الثلاثة بواسطة الأرجون بمعدل سريان في حدود 1.0 لتر/ دقيقة.

التطبيقات:

- يمكن تقدير معظم العناصر في الجدول الدوري (قارن بالانبعاث الذري للهب).
- يمكن تحليل العناصر التي تكون أكاسيد صعبة التفكك مثل البورون واليورانيوم والتنجستون وكذلك العناصر الصعبة الإثارة مثل الكادميوم والخارصين.
- الأجهزة الحديثة تعمل بطريقة آلية ويتم تحليل مجموعة كبيرة من العناصر (حوالي ٤٠) بطريقة متزامنة (في وقت واحد) simultaneously وذلك باستخدام العديد من كواشف الخلايا الضوئية والتي توضع في مستوى بؤري.
- في حالة استخدام كاشف واحد فقط يتم تحليل العناصر بطريقة تتابعيةsequentially.

ويجب الإشارة هنا أيضاً إلى أن درجة الحرارة العالية تجعل التداخلات الكيميائية (مثل تداخل الفوسفات في تقدير الكالسيوم) معدومة.

الفصل الثالث : الامتصاص الذري

مقدمة :

الامتصاص الذري Atomic Absorption والذي يعرف إختصاراً بـ " AA" من الطرق التحليلية المعتمدة على إمتصاص أشعة فوق بنفسجية أو مرئية بواسطة ذرات المادة في الحالة الغازية. ويتم تحويل العينة إلى ذرات بواسطة بخ محلول العينة الى اللهب، هذه الذرات المتكونة تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح كاثود المجوف. ويعتبر جهاز الامتصاص الذري من أكثر الأجهزة استخداماً في المختبرات في مجال التحليل الطيفي الذري وذلك بسبب البساطة والحساسية العالية التي تصل إلى جزء في البليون p.p.b

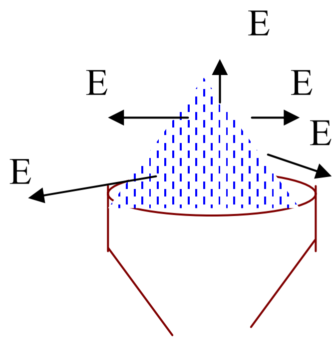
المبدأ :

عند سحب محلول العينة إلى داخل اللهب بواسطة المرشة atomiser، يتبخر أو يحترق المذيب تاركاً العينة والتي بدورها تتفكك بواسطة الطاقة الحرارية الى ذرات. الجزء الأكبر من هذه الذرات تَكون في حالة الاستقرار، وجزء يسير منها يثار ويبعث أشعة (في شكل خطوط) مميزة للعنصر (طريقة الانبعاث الذري).

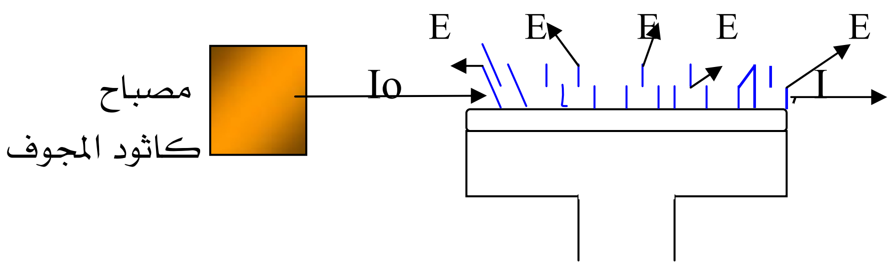
أما الذرات المستقرة فتمتص أشعة خاصة بها آتية من مصباح كاثود المجوف (الكاثود مصنوع من المادة المراد تحليلها). الامتصاص الناتج يتناسب طردياً مع عدد الذرات والذي بدوره يتناسب طردياً مع التركيز، إذاً تحليل كمي.

ويمكن تمثيل الطريقتين كما يلي:

أ) إنبعاث ذري



ب) إمتصاص ذري:



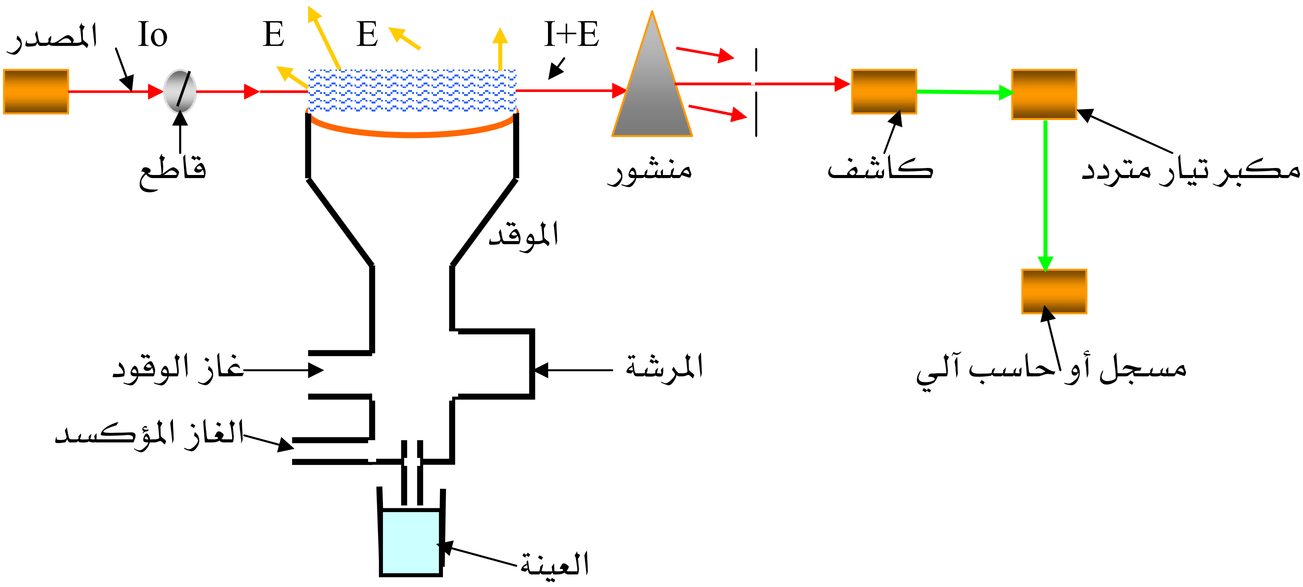
نلاحظ أن الانبعاث يحدث في طريقة الامتصاص الذري أيضا و لتفادي هذه الظاهرة

والتأكد من أن الامتصاص فقط هو الذي يقاس يتم إخضاع الجهاز إلى عملية تعديل modulation كما سيأتي شرحه لاحقاً.

مكونات جهاز الامتصاص:

يتكون الجهاز من الأجزاء الرئيسية التالية كما في الشكل رقم (٣٩).

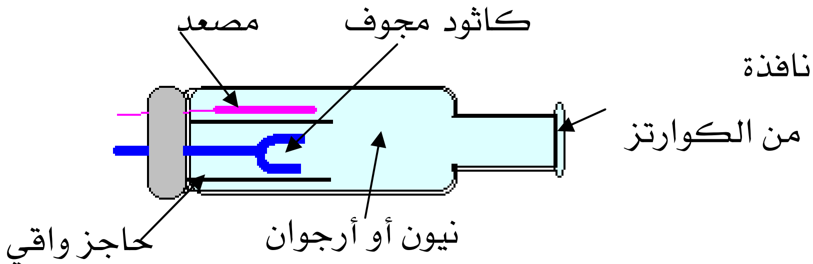
- مصدر خطي لإصدار الاشعة.
- وسيله لتحويل المادة الى ذرات حرة.
- الجهاز البصري.
- الكاشف (المقدر).



شكل رقم (٣٩) يوضح مكونات جهاز الامتصاص الذري

المصدر:

المصدر المستخدم هو مصباح كاثود المجوف hollow cathade lamp شكل رقم (٤٠) إنه مصدر يعطي خطاً حاداً ويُشع أطوال موجية معينة خاصة.



شكل رقم (٤٠) يوضح مصباح كاثود المجوف

التكوين:

- كاثود (مهبط) على شكل إسطوانه مصنوع من نفس المعدن المراد تحليله.
- أنود (مصعد) مصنوع من التنجستون.
- يوضع الأنود والكاثود داخل أنبوبة زجاجية مجهزة بنافذة من الكوارتز وبداخل هذه الانبوبة كمية من غاز خامل (أرجون أو نيون) تحت ضغط منخفض.

طريقة العمل:

عند تطبيق فرق جهد في حدود 300 فولت وتيار يتراوح ما بين 50-4 مايكروأمبير، فإن ذرات الغاز الخامل (الأرجون مثلاً) تتأين عند المصعد وتتجه نحو المهبط بينما الإلكترونات تتجه نحو المصعد.
كاتيونات الأرجون الناتجة من التأين تنجذب بسرعة عالية نحو المهبط مصطدمةً به فتُنثر بعض ذرات المهبط ويتكون نتيجة ذلك سحابة من الذرات في جو المصباح، بعضاً من هذه الذرات تصبح في حالة مثارة وتبث طيفا خطياً line spectra خاصا بالفلز الذي صنع منه المهبط وذلك حال رجوعه الى حالة الاستقرار في فترة زمنية قصيرة، هذا الطيف الخطي الناتج يوجه إلى اللهب فيتم امتصاصه من قبل ذرات المادة.
فمثلا مصباح كاثود المجوف والخاص بالماغنسيوم يبث طيفا خاصا تمتصه ذرات الماغنسيوم الموجودة في اللهب.

تعديل المصدر modulation:

بعض ذرات المادة المراد تحليلها تثار بواسطة الطاقة الحرارية للهب ومن ثم تبعث أشعة E كما في الشكل رقم (٣٩)، وبما ان طول موجة الأشعة المنبعثة تساوي طول موجة الأشعة الممتصة فإن طول موجة الانبعاث سوف تضاف الى طول موجة الأشعة النافذة أي أن الإمتصاص يساوي،

$$A= I_o -(I+E)$$

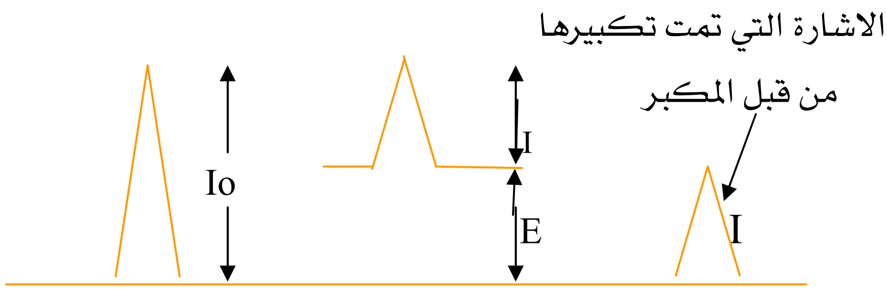
بدلاً من

$$A=I_o -I$$

هذه الظاهرة تقلل من قيمة الامتصاص وبالتالي تقلل من حساسية الجهاز ولتفادي الأشعة المنبعثة ولكي لا يتداخل مع قياسات الامتصاص يتم تعديل تردد أشعة المصدر modulationإما بطريقة ميكانيكية أو بتمديد المصباح بتيار متردد وبتردد معين.

تُستقبل هذه الأشعة المعدلة والاشعة المنبعثة E (علما بأن الأشعة E أشعة مستمرة والغير معدلة) من قبل الكاشف ويقوم بتحويلهما الى تيار كهربائي حسب نوعيهما، ثم يقوم جهاز الكتروني بسيط بطرح الاشارة الكهربائية E الغير معدلة ويمرر الاشارة الكهربائية المعدلة إلى مكبر تيار متردد (يعمل بنفس

تردد الأشعة المعدلة)، حيث تكبر هذه الاشارة المعدلة ومن ثم يغذي إلى المسجل أو الكمبيوتر. ويمكن تمثيل تكبير الاشارة كما في الشكل رقم (٤١)



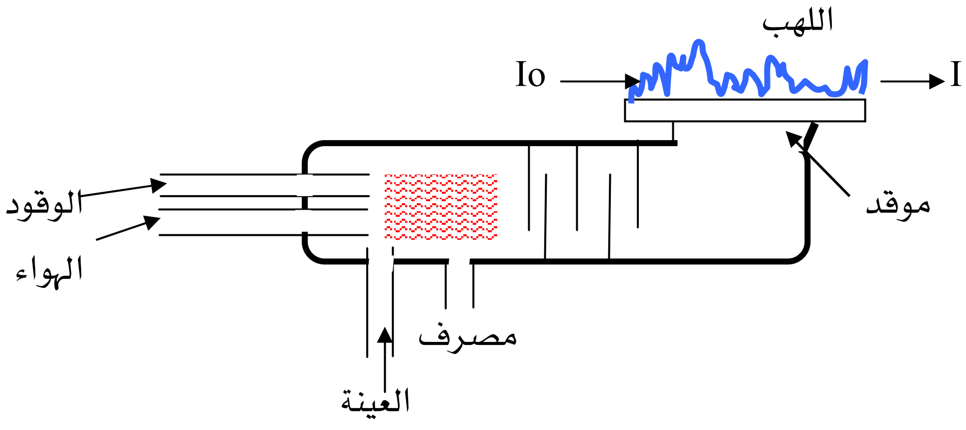
شكل رقم (٤١) يوضح كيفية تفادي الأشعة المنبعثة E

طرق تحويل المادة الى ذرات:

أ) استخدام اللهب كمذرر:

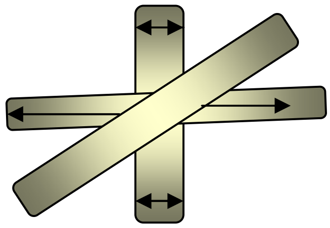
دور اللهب في الامتصاص الذري هو فقط تحويل المادة الى ذرات حرة مستقرة وحمل هذه الذرات أمام الأشعة الآتية من المصدر (قارن بدور اللهب في طريقة الانبعاث الذري). اللهب هنا يُماثل وعاء التحليل الزجاجي في جهاز الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لذا لابد من ثباتية اللهب حتى لا يتغير عرض اللهب ويؤثر على عدد الذرات وبالتالي على دقة الجهاز.

الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو الموقد ذو الاختلاط المبكر شكل رقم (٤٢).



شكل رقم (٤٢) يوضح الموقد ذو الاختلاط المبكر

لاحظ أن الموقد بشكل طولي ويمكن تدويره كما فى الشكل رقم (٤٣) بحيث نحصل على عرض مختلف للهب وبالتالي يمكن التحكم في طول مسار الأشعة خلال اللهب، وهذا يساعد على التحكم في الامتصاص للمحاليل المركزة بدلاً من تخفيفه.



شكل رقم (٤٣) يوضح كيفية تدوير الموقد والحصول على مسارات مختلفه

درجة حرارة اللهب تعتمد على نوع الوقود المستخدم ويبين الجدول رقم(٩) أعلى درجات الحرارة التي يمكن الوصول اليها لبعض مخاليط الغازات.

جدول رقم (٩) يوضح درجات الحراره المختلفه لبعض مخاليط الغازات

	درجـــة الحـــرارة مـــع	
غـــاز الوقـــود	الهـواء (^{o}C)	أوكسجين (^{o}C)
هيدروجين	2000-2100	2700–2500
استيلين	2200-2400	3100-3200
بروبان	1025-2000	2800-2900
بيوتان	1300-1900	2800-2900

ويجب ملاحظة الآتي:

- الوقود المستخدم يجب أن يناسب العنصر المراد تحليله.
- الإستيلين يزيح بعضا من المتداخلات ولكنه قد يتسبب في تداخلات التأين.
- يجب ترشيح الهواء بامراره خلال فلتر للتخلص من الشوائب.
- يستخدم حالياً خليط من أكسيد النيتروز / استيلين ($3230\ ^{o}C$) للمواد الصعبة التفكك مثل أكسيد الألمنيوم والسليكون والتنجستون.

المذررات الكهروحرارية:

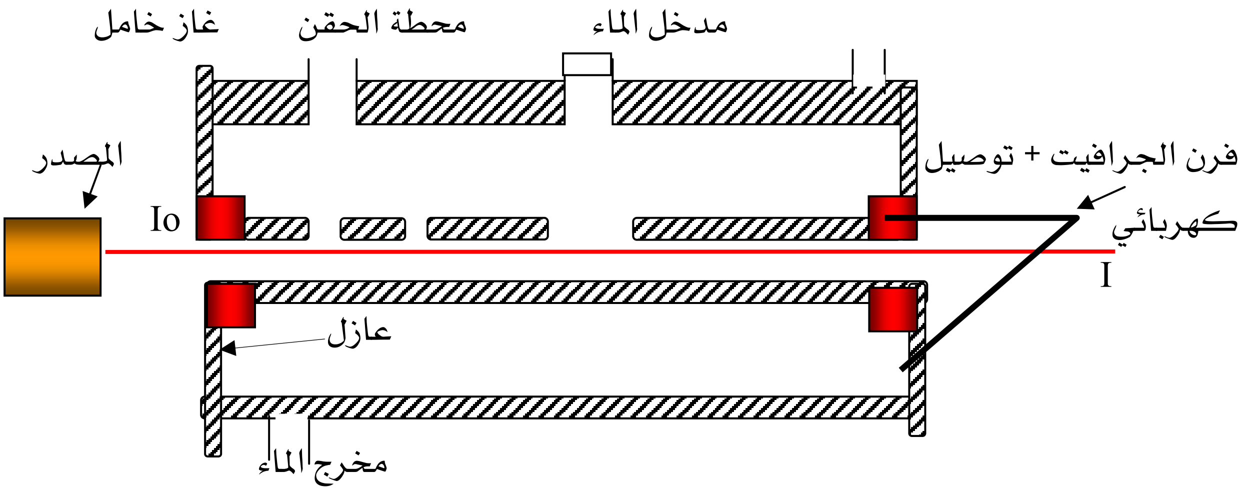
يعتبر اللهب من أسهل المذررات لإنتاج الذرات، إلا أنه غير ملائم في حالات.

- عدم توفر حجم كافي من العينة المراد تحليلها.
- أن يكون المطلوب تحليل المادة في الحالة الصلبة.
- كما وأن كفاءتها منخفضة في تحويل المادة الى ذرات حرة وبالأخص لعناصر مثل الخارصين والرصاص.

من أمثلة المذررات الكهروحرارية:

i) فرن ماسمان Massman furnace

يتكون هذا الفرن كما في الشكل رقم (٤٤) من أنبوبة أسطوانية من الجرافيت ويوضع بدلا من اللهب في مسار الأشعة الآتية من المصدر بحيث تمر هذه الأشعة بمحور الاسطوانة.



شكل رقم (٤٤) يوضح مقطع من فرن ماسمان

تحقن العينة (1.0-100 مايكروليتر) عن طريق محطة الحقن بطريقة يدوية أو آلية auto-injection ويمرر التيار الكهربائي على ثلاث مراحل.

- المرحلة الاولى (درجة حراره منخفضة نسبيا في حدود($150\ ^oC$) لتجفيف العينة وذلك بتبخير المذيب .
- المرحلة الثانية (درجة حرارة متوسطة حوالي $1000\ ^oC$) لحرق العينة.
- المرحلة الثالثة (درجة حرارة مرتفعة حوالى 2300^oC) لتحويل الماده إلى ذرات حره.

ويجب ملاحظة الآتى:

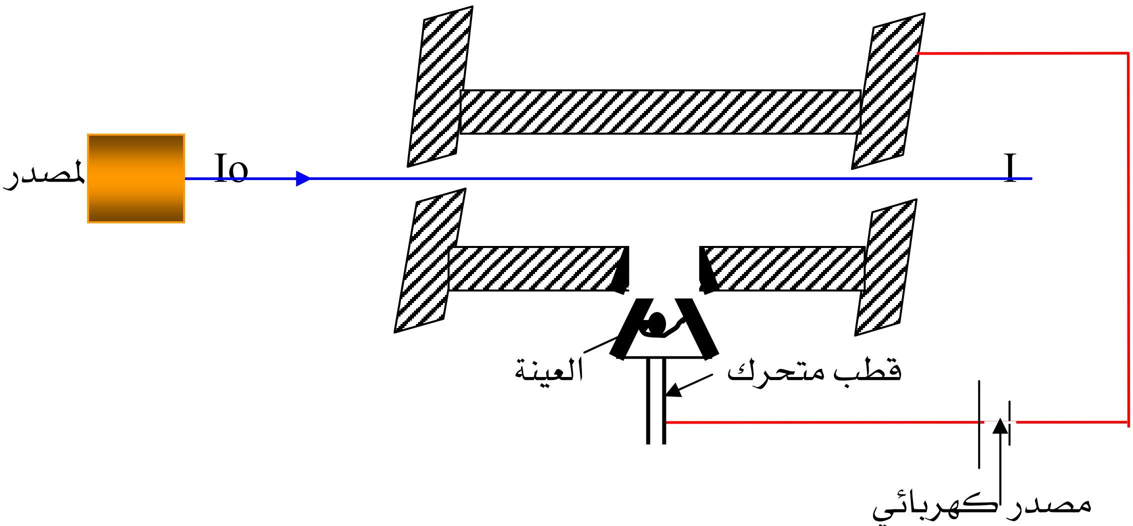
يتم طرد الأوكسجين لمنع الجرافيت من الاحتراق ولمنع تكوُن أكاسيد العناصر بواسطة غاز خامل مثل الأرجون و يتم تبريد محيط أنبوب الجرافيت بالماء من أجل السلامة.

من مزايا هذا الفرن:

- كفاءته العالية (100%) في تحويل المادة الى ذرات حرة مستقرة مما يزيد من حد الاكتشاف الى حوالي 1000 مرة بالمقارنة مع اللهب.
- الزمن الذي تمكثة الذرات في مسار الأشعة في حدود 2.0 - 1.0 ثانية بالمقارنة باللهب (وقت قصير جدا) مما يزيد من حساسية الجهاز.
- تحليل كميات قليلة جدا من العينة في حدود 100 - 1.0 مايكروليتر.

ii) فرن لفوف **L‘vov** :

توضع العينة في الجزء العلوي من قطب متحرك كما في الشكل رقم (٤٥)، ثم يتم رفع القطب إلى أعلى حتى يكون جزءاً من الانبوب الجرافيتي وبالتالي يتم سريان التيار والحصول على درجات الحرارة اللازمة للتبخير والحرق والتذرير كما في حالة فرن ماسمان.



شـكل رقم (٤٥) يوضح مقطع من فرن لفوف

التداخلات Interferences:

من أهم المشاكل التي تواجه المحلل الكيميائي هي التداخلات التي تؤثر على نتائج التحليل سلباً أو إيجاباً ويمكن تقسيمها إلى عدة أنواع منها:

i) التداخل الطيفي:

يحدث بسبب وجود مكون من مادةٍ ما مع المادة المراد تحليلها لها القدرة على تشتيت أشعة المصدر خلال اللهب، أو عندما يكون إشعاع أو امتصاص مادة متداخلة يتداخل أو يكون قريباً من طول موجة المادة المراد تحليلها بحيث أن الجهاز البصري لا يستطيع تفريقهما resolution.

تداخل الخط الطيفي (طول الموجة) لعنصر على آخر يصبحُ ملحوظاً عندما يكون قوة فصل الجهاز البصري ضعيفا مثل المرشح الضوئي ويقِلُ باستخدام المنشور أو محززة الحيود، هذا النوع من التداخل يمكن أن يحدث عندما يكون الفرق بين الخطين حوالي 0.01nm ، فمثلا خط الفانيديوم عند 308.211nmيتداخل مع خط الالمنيوم عند 308.215 nm وفي هذه الحالة لابد من فصل أحدهما عن الآخر أو قياس الألمنيوم مثلاً عند خط 309.27nm.

أما التداخلات الطيفية الناتجة عن انبعاث الأشعة من خلفية اللهب يمكن تفادية بتعديل أشعة المصدر modulation كما ذُكِرَ سابقاً.

ii) التداخل الكيميائي

يحدث بسبب العمليات الكيميائية المختلفة والتي تحدث أثناء تحويل المادة إلى ذرات وتؤثر على امتصاصها ومن أهم أنواع هذه التداخلات:

- وجود بعض الآنيونات أو عناصر مثل الألمنيوم والسليكون والتي تُكوّن مركبات مقاومة للحرارة وصعبة التفكك مما يقلل من عدد الذرات الحرة المستقرة في اللهب ويقلل بالتالي من الحساسية، ومثال ذلك وجود عناصر مثل الألمنيوم والسليكون والفوسفور في تقدير تركيز الكالسيوم مثلا ويمكن التغلب على هذا بـ:

- استخدم درجات حرارة عالية
- استعمال عامل وقاية protective agent مثل إدتا E.D.T.A والتي تُكوّن مواد متطايرة مع المادة المراد تحليلها وتحترق بسهولة في اللهب وبالتالي زيادة في عدد الذرات وزيادة في الحساسية.
- استعمال عامل تحرير releasing agent مثل اللانثانيوم La^{3+} عند تقدير الكالسيوم في الحليب مثلاً في وجود الفوسفات PO_4^{3+} ، هنا نجد أن اللانثاينوم يُكوّن مع الفوسفات مادة غير ذائبة وبالتالي يتحرر الكالسيوم من الفوسفات.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2La^{3+} \rightarrow 2LaPO_4 + 3Ca^{2+}$$

وتزداد نتيجة ذلك عدد ذرات الكالسيوم وبالتالي تزداد الحساسية.

- ومن أنواع التداخلات الكيميائية الأخرى تأين بعض ذرات المادة المراد تحليلها حيث يختلف طيف امتصاص الذرات عن طيف ايوناتها مما يؤثر سلبا على نتائج التحليل، فمثلا عند تحليل الباريوم نجد أن مركبات الباريوم تتفكك بصورة كاملة عند إستعمال لهب مخلوط من أكسيد النيتروز - أستيلين (2950°C) إلا أن هذه الدرجة العالية من الحرارة تتسبب في تأين بعض ذرات الباريوم مما يُقلل من عدد ذراتها.

جهد التأين يساوي 5.2 eV $\quad Ba^{o}_{(g)} \Leftrightarrow Ba^{2+}_{(g)} + 2e$ ....(1)

ويمكن التغلب على هذه الظاهر بإضافة عنصر (بتركيز عالي) أكثر تأيناً من الباريوم مثل البوتاسيوم (يسمى في هذه الحالة بـ مُخمِد التأين).

جهد التأين يساوي 4.3eV $\quad 2K_{(g)} \Leftrightarrow K^{+}_{(g)} + 2e$ ....(2)

هنا نلاحظ أن اللهب يُصبحُ أكثر تشبعاً بالإلكترونات وبالتالي يتحول إتزان المعادلة رقم (١) أعلاه من اليمين إلى اليسار لتبقى كُل ذرات الباريوم في الحالة الذرية كما في المعادلة التالية:

$$Ba^{2+}_{(g)} + 2e \rightarrow Ba^{o}_{(g)}.................(3)$$

ويجب إضافة مُخمِد التأين للمحاليل القياسية والمجهول.

أوجه الشبه والاختلاف بين الامتصاص الذري والانبعاث الذري:

- الحساسية وإمكانية استعادة نتائج متطابقة: العامل الرئيسي هو عدد الذرات التي تبعث أو تمتص الاشعة، نسبة الذرات المثارة والتي تبعث أشعة في جهاز الانبعاث الذري قليلة جداً في درجات الحرارة المنخفضة وبالأخص للعناصر الثقيلة مثل الخارصين، هذه النسبة الضئيلة حساسه جداً للتغيرات فى درجة حرارة اللهب ممّا يؤدي إلى تغير طيف الانبعاث وبالتالي على الحساسية، أما في جهاز الامتصاص الذري نسبة الذرات التي تمتص عالية جداً لذلك لاتتأثر بصورةٍ كبيرة بتغيُرات درجة حرارة اللهب وبالتالي تظل الحساسية ثابتة.
- في الامتصاص الذري المصدر (مصباح كاثود المجوف) ثابت ويُمكن التحكم فيه بالمقارنة مع اللهب (المصدر) في الانبعاث الذري.
- في الامتصاص الذري يمكن زيادة الحساسية بزيادة طول المسار (استخدام موقد طولى) أما في الانبعاث الذري لا يمكن زيادة طول المسار لأنه يؤدي إلي زيادة كبيرة في الامتصاص الذاتي والتى تؤثر سلباً فى كمية الاشعه المنبعثه.
- من عيوب الامتصاص الذري استخدام مصدر خاص لكل عنصر بينما في الانبعاث الذري يستخدم لهب واحد لعدة عناصر.

التطبيقات:

قبل مناقشة التطبيقات المختلفة سوف نلقي نظرة على بعض المصطلحات المهمة لطرق الامتصاص الذري ومنها:

i)حدود القياس Detection limit:

هو التركيز الذي يعطي إشارة تساوي مستوى الضجيج noise level للجهاز، عملياً يمكن التعبير عن حدود القياس بأنه تركيز العنصر الذي يعطي قراءة على الجهاز تساوي ثلاثة أضعاف الانحراف المعياري لمجموعة من القراءات لا تقل عن عشرة حول مستوى المرجع.blank level.

ii) الحساسية Sensitivity:

وتعرف بأنها تركيز العنصر ($\mu g / ml$) المطلوب لاعطاء امتصاص وقدره 1% من الأشعة الساقطة (0.0044A)

$$A = -\log \frac{\%T}{100} = -\log \frac{99}{100} = 0.0044$$

مثال:

احسب حساسية جهاز الامتصاص لعنصر الماغنسيوم إذا علمت أن الامتصاص المقاس يساوي 0.021 لمحلول قياسي للماغنسيوم تركيزه 2.0 μg/ml ؟

الحل:

$$2.0\ \mu\text{g/ml} \rightarrow .021\ \text{A}$$

$$? \rightarrow 0.0044$$

$$\text{Sensitivity} = \frac{2.0 \times 0.0044}{0.021} = 0.42 \mu\text{g/ml}$$

فيما يتعلق بالتطبيقات:

- يمكن تقدير أكثر من ثمانين عنصراً بواسطة الامتصاص الذري شريطة توفر مصدر لكل عنصر.
- يصلح جهاز الامتصاص الذري لتحليل العناصر العادية والثقيلة في التحاليل الطبية ومستخلصات التربة والنباتات والمواد الغذائية وفى تحليل المياه...إلخ.
- في حالة اللافلزات يلجأ للطرق غير المباشرة لان اللافلزات تمتص في مجال أوكسجين الهواء، فمثلاً يستخدام كمية زائدة من الباريوم في حالة تقدير الكبريتات وبعد الترشيح يتم قياس امتصاص الباريوم في الراسب بعد إذابته.
- الأجهزه الحديثة مزودة بنظام التوليد البخاري مهمتها معالجة عناصر مثل الأنتموني والبزموث كيميائياً لتحويلها إلى هيدريداتها المتطايره عن طريق مفاعلتها بهيدريد البورون فى وسط حمضي.

من التطبيقات النموذجية نذكر هنا:

i) تقدير الكالسيوم في مصل الدم:

- يستخدم مخلوط من الهواء/ أستيلين ومصباح الكالسيوم.
- يضاف كمية زائدة من ملح اللانثانيوم للمحاليل القياسية وعينة المصل لمنع تداخل الفوسفات (حجب الفوسفات) مع الكالسيوم والذي يؤثر على التفكك الكلي للكالسيوم كذرات فى اللهب.

- يؤخذ 0.25 مل من عينة مصل الدم ويكمّل بإضافة محلول اللانثانيوم (عامل حجب للفوسفات) والماء المقطر بحجم نهائي 5.0 مل.
- يحضر محاليل قياسية zero، 2 ، 4، 8، 10 p.p.m من الكالسيوم في دورق قياسي سعة 25 مل ويكمل للعلامة بمحلول اللانثانيوم والماء المقطر (مع مراعاة مساواة تركيز اللانثانيوم في المحاليل القياسية وعينة مصل الدم).
- يقاس امتصاص العينة والمحاليل القياسية في نفس ظروف التجربة ثم يتم تقدير تركيز العينة بمقارنة نتائج الامتصاص.

ii) تقدير الكالسيوم في عينات الأنسجة والعظام.

- تُحرق عينات الأنسجة والعظام في فرن حرق لتُحول إلى رماد، ثم تُذاب في حمض الهيدروكلوريك والبيركلوريك ويُكمل الى الحجم في دوراق قياسية باستخدام محلول اللانثانيوم والماء المقطر للحصول على تركيز للعينات في حدود 1.5-10ppm.
- تقارن نتائج الامتصاص للعينات مع محاليل قياسية تمت تحضيرها كما في حالة الكالسيوم في الدم، ثم يتم إيجاد تركيز هذه العينات.

iii) تقدير تركيز الاسترونشيوم والباريوم في الصخور.

- يوجد الإسترونشيوم والباريوم في الصخور البركانية بتراكيز تتفاوت من 1000-10 جزء في المليون p.p.m.
- تذاب العينة في حمضي الفلوريك والبيركلوريك قبل تحليلها بجهاز الامتصاص الذري.
- يستخدم لهب مخلوط أكسيد النيتروز /أستلين (درجة حرارة حوالي 2950^{o} C) لتذرير العينة ولكن في هذه الدرجة العالية من الحرارة يتحول جزء من Ba و Sr إلى أيونات، لذا لابد من إضافة تركيز عالي من البوتاسيوم للعينة والمحاليل القياسية كمُخمِد للتأين حتى لا تتأثر عدد الذرات الموجود في اللهب وبالتالي الحساسية.

امتحان ذاتي رقم (١)

١. على ماذا يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الانبعاث الذري اللهبي؟
٢. ما دور اللهب في طريقة الانبعاث الذري؟
٣. اذكر الفرق الأساسي بين طريقتي الانبعاث والامتصاص الذري من حيث مكونات الجهازين.
٤. على ماذا يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الامتصاص الذري؟
٥. درجة حرارة اللهب العالية مفيدة في تفادي التداخلات الكيميائية ولكن هذه الدرجة العالية من الحرارة يقود الى ظاهرة غير مرغوب فيها اذكرها؟
٦. اذكر اثنين من العوامل التي تؤثر على شدة الأشعة المنبعثة في طريقة الانبعاث الذري اللهبي؟
٧. ما هو العيب الرئيسي في الموقد ذو الاختلاط المبكر؟
٨. عرف البلازما؟
٩. كيف تتكون وتثار ذرات العناصر في طرق الانبعاث الذري في البلازما؟
١٠. اذكر بعض مزايا المذررات الكهروحرارية على اللهب في طرق الامتصاص الذري؟

امتحان ذاتي رقم (٢)

علل لما يلي:

١. يتم اخضاع مصدر الامتصاص الذري الى التعديل.

٢. لا يستخدم موقد الاختلاط المبكر في طريقة الانبعاث الذري.

٣. يضاف البوتاسيوم في تحليل عنصر الباريوم في الصخور.

٤. يضاف اللانثانيوم في تحليل الكالسيوم في الحليب.

٥. استخدام مرشح حراري لجهاز الانبعاث الذري.

٦. لا بد من استخدام لهب ثابت وغير متغير في طرق التحليل الطيفي الذري.

٧. الموقد المستخدم في طريقة الامتصاص الذري هو موقد الاختلاط المبكر.

٨. يتم طرد الأوكسجين عند استخدام فرن ماسمان كمذرر حراري في طريقة الامتصاص الذري.

امتحان ذاتي رقم (٣)

أكمل العبارات التالية:

١. التداخل الطيفي في طرق الامتصاص الذري يحدث بسبب ....

....

٢. يمكن التقليل من التداخلات الكيميائية في طرق الامتصاص الذري بـ ....

....

٣. حساسية جهاز الامتصاص الذري تعرف بأنها...

....

٤. في حالة تحليل اللافلزات بطرق الامتصاص الذري يلجأ إلى...

....

٥. في حالة تقدير الكبريتات بجهاز الامتصاص الذري يستخدم... ....

....

٦. يستخدم في جهاز الانبعاث الذري الموقد .. ..

....

٧. في طريقة الانبعاث الذري استخدام مذيبات عضوية او مذيبات عضوية/ ماء بدلاً من الماء فقط

....

....

٨. العينات البيولوجية في طريقة الانبعاث الذري يتم تحضيرها بـ ....

....

اجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. يعتمد على مبدأ إثارة الذرات المتكونة في اللهب والإشعاع الناتج نتيجة عودة هذه الذرات المثارة الى حالة الاستقرار.

٢.

أ. تحويل العينة من الصورة السائلة إلى الصورة الغازية.

ب. تفكيك الروابط الكيميائية في الجزيئات وتحويلها الى ذرات.

ت. تحويل الذرات في حالتها الغازية (حالة الاستقرار) الى الحالة المثارة.

٣. الامتصاص الذري يتحتاج الى مصدر أشعة الانبعاث الذري لا يحتاج الى مصدر للاشعة.

٤. يعتمد مبدأ التحليل في طريقة الامتصاص الذري على ان الذرات التي في حالة الاستقرار تمتص أشعة آتية من مصدر مصباح كاثود المجوف.

٥. ظاهرة التأين.

٦. درجة الحرارة وظاهرة التأين.

٧. العيب الرئيسي هو احتمال ان يدخل اللهب داخل أنبوب الموقد مما يسبب انفجار الموقد.

٨. البلازما خليط من غازات يحتوي على تراكيز عاليه من الكاتيونات والالكترونات والذي يمتاز بالتوصيلية العالية للكهرباء.

٩. تتكون وتثار الذرات باستخدام لهب مولد كهربائياً بدلاً من اللهب الغازي.

١٠. يمكن تحليل عينات باحجام قليلة في حدود المايكروليتر كما وأن كفاءتها عالية جداً في تحويل العناصر الصعبة التفكك الى ذرات حرة.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. وذلك لتفادي الأشعة المنبعثة من اللهب حتى لا يتداخل مع قياسات الامتصاص.
٢. لأن هذا الموقد شكله طولي مما قد يتسبب في ظاهرة الامتصاص الذاتي ويؤثر سلباً على شدة الأشعة المنبعثة.
٣. وذلك للتقليل من ظاهرة تأين عنصر الباريوم، حيث تتأين ذرات البوتاسيوم بدرجة كبيرة ويجعل اللهب غنياً بالإلكترونات وهذه الالكترونات الناتجة تحول أيونات الباريوم الناتجة الى ذرات.
٤. الفوسفات يكوِن مركب صعبة التفكك مع الكالسيوم ويقلل من تكون ذرات الكالسيوم في اللهب لذا يضاف اللانثانيوم لحجب الفوسفات من الكالسيوم.
٥. لحماية الكاشف (المقدر) من الطاقة الحرارية الناتجة من اللهب
٦. لأن اللهب يماثل وعاء خلية التحليل في أجهزة الأشعة المرئية وأي تغير في عرض اللهب وثباتيته يؤثر على عدد الذرات وبالتالي على دقة الجهاز.
٧. لأن هذا الموقد شكله طولي لذا يمكن تدويره وبالتالي التحكم في طول مسار الأشعة الآتية من المصدر خلال اللهب وهذا يساعد على التحكم في الامتصاص للمحاليل المركزة بدلاً من تخفيفها.
٨. وذلك لمنع الجرافيت المبطن للفرن من الاحتراق ولمنع تكون أكاسيد العناصر داخل الفرن.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)

١. التداخل الطيفي في طرق الامتصاص الذري يحدث بسبب وجود مكون مع المادة المراد تحليلها لها القدرة على تشتيت أشعة المصدر او يكون لها إشعاع او امتصاص يتداخل او يكون قريباً من طول موجة المادة المراد تحليلها.

٢. يمكن التقليل من التداخلات الكيميائية في طرق الامتصاص الذري برفع درجة حرارة اللهب او استخدام عوامل وقاية وتحرر.

٣. حساسية الامتصاص الذري تعرف بأنها تركيز العنصر بالـp.p.m المطلوب لاعطاء امتصاص وقدره 1%.

٤. في حالة تحليل اللافلزات بطرق الامتصاص الذري يلجأ الى الطرق الغير مباشرة وذلك لان اللافلزات تمتص في مجال أوكسجين الهواء.

٥. في حالة تقدير الكبريتات بجهاز الامتصاص الذري يستخدم كمية زائدة من الباريوم يضاف لعينة الكبريتات وبعد الترشيح يتم قياس امتصاص الباريوم ويتم إيجاد تركيز الكبريات بطريقة غير مباشرة.

٦. يستخدم في جهاز الامتصاص الذري الموقد ذو الاختلاط المتأخر.

٧. في طريقة الانبعاث الذري استخدام مذيبات عضوية او مذيبات عضوية/ ماء بدلاً من الماء فقط تزيد من الحساسية.

٨. العينات البيولوجية في طريقة الانبعاث الذري يتم تحضيرها بتفكيكها بالحرق او بمعالجتها بالأحماض المؤكسدة.

الملحق (١) مضاعفات وأجزاء القيم والوحدات

هناك لواحق يعبر عنها برمز معين يضاف أمام الوحدة أو القيمة ليعطي بعض المضاعفات أو أجزاء منها.

اللاحقة الأمامية	رمز اللاحقة الأمامية	المعنى
femto فمتو	f	10^{-15}
pico بيكو	p	10^{-12}
nano نانو	n	10^{-9}
micro ميكرو	µ	10^{-6}
milli ملي	m	10^{-3}
centi سنتي	c	10^{-2}
deci ديسي	d	10^{-1}
kilo كيلو	k	10^{3}
mega ميجا	M	10^{6}
giga جيجا	J	10^{9}
tetra تترا	T	10^{12}

الملحق (٢) حروف يونانية

نطق الحرف	الشكل الأول	الشكل الثاني
ألفا	**A**	α
بيتا	B	β
جاما	Γ	γ
دلتا	Δ	δ
إيتا	H	η
سيجما	Σ	σ
باي	Π	π
فاي	Φ	φ
بساي	Ψ	ψ
أوميجا	Ω	ω
سيتا	Θ	θ
رو	R	ρ
كبا	K	κ
ابسلون	E	ε
ميو	M	μ
نيو	N	υ
لندا	Λ	λ
تاو	T	τ
كساي		χ
زيتا	Ξ	ξ

الملحق (٣): الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

الجـدول الـدوري للـعنـاصر الكيمـيـائـيـة

THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

Metals | Semimetals | Non-metals

Key: 11 = Atomic number (العدد الذري); Na = Chemical symbol (رمز العنصر); 22.99 = Atomic weight (الوزن الذري)

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 *La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.20	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.20	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03	89 **Ac 227.03	104 Unq 261.11	105 Unp 262.11	106 Unh 162.12	107 Uns 262.12											
Alkaline Metals (Except H)	Alkaline Earth Metals															Halogens	Noble Gases

Transition metals: groups IIIB–IIB

* Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.91	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.5	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
** Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 244.06	95 Am 243.06	96 Cm 247.07	97 Bk 247.07	98 Cf 242.06	99 Es 252.08	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 259.10	103 Lr 260.11

Halogens : الهالوجينات - Noble gases : الغازات الخاملة - Transition metals : الفلزات الإنتقالية - Alkaline earth metals : الفلزات القلوية الأرضية - Alkaline metals : الفلزات القلوية
Non-metals : لا فلزات - Metalloids or semimetals : أشباه الفلزات - Metals : الفلزات

المراجع

1) Gary D. Chritian, Analytical Chemistry, fifth edition, John Willy & sons, Inc, 1986.

2) G.W. Ewing, Instrumental methods of Chemical Analysis, Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1975.

3) A.I. Vogel, Textbook of Quantitative chemical Analysis, fifth edition, Longman, London 1975.

4) J.S. Fritz & G.H. Schenk, Quantitative Chemistry, Fourth edition, Allyn Bacon, Boston, 1979.

5) D.A. Skoog & D.M. West, Principles of Instrumental Methods of Analysis, sixth edition, Holf Rinehart & Wiston, New York, 1991.

6) PAVIA & LAMPMAN, Introduction to spectroscopy, Saunders College Publishing.

٧) عبدالغني حمزة. محمد أحمد آشي. عبدالفتاح البسطاوي. عبدالعزيز السباعي. توفيق عميرة، الكيمياء التحليلية. بعض الأسس النظرية لطرق التحليل الآلي، الطبعة الأولى، جامعة الملك عبدالعزيز، ١٩٨٦م.

٨) إبراهيم الزامل، الكيمياء التحليلية- التحليل الآلي، الطبعة الثالثة، دار الخريجي للنشر، ١٩٩٨م.

٩) عبد المنعم محمد السيد الأعسر، التحليل الطيفي للأنظمة الكيميائية والبيوكيميائية، الطبعة الأولى، الدار العربية للنشر والتوزيع.

المحتويات